

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFIELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. — .60, Ausland Rm. — .80

Ausgegeben am 23. Februar 1931

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE und K. MOERS-Berlin: Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums. Zusammengestellt von K. MOERS. Mit 12 Figuren im Text. (31. Dezember 1930.)	129
ARTHUR ROSENHEIM, BASIA RAIBMANN und GERHARD SCHENDEL-Berlin: Über innerkomplexe Brenzatechinate vierwertiger Elemente. (6. Januar 1931.)	160
GUSTAV F. HÜTTIG und HERBERT MÖLDNER-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXVI. Das System Eisen(II)oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)oxyd/Wasser. Mit 3 Figuren im Text. (20. Dezember 1930.)	177
H. GINSBERG und G. HOLDER-Lautawerk: Zur Kenntnis des Titanfluor- kaliums K_2TiF_6 . II. Mit einer Figur im Text. (16. Januar 1931.)	188
WALTER HIEBER und HANS APPEL-Heidelberg: Zur Kenntnis der Stabilitäts- verhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkompo- nenten. Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen und ihre Bildungs- wärmen. Mit 4 Figuren im Text. (16. Januar 1931.)	193
ROBERT SCHWARZ und WILHELM KLÖS-Frankfurt a. M.: Beitrag zur Kennt- nis des Kaolins. Mit 6 Figuren im Text. (15. Januar 1931.)	213
F. W. MEIER und LUDWIG SCHUSTER-München: Zur Kenntnis der Kiesel- säure und Silikate. I. Mitteilung. (17. Januar 1931.)	220

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- J. HOFFMANN: Chemische Ursachen der Radiumbestrahlungsfärbungen bei Silikat- und Quarzgläsern. (7. Februar 1931.)
- A. KRAUSE u. K. PILAWSKI: Über Silberferrite. I. Mitteilung. Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd. (9. Februar 1931.)
- G. TAMMANN u. A. PAPE: Über scheinbare Volumänderungen des Rizinusöles und des Bakuer Schmieröles bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren. (14. Februar 1931.)
- H. CARLSOHN u. F. WANER: Über das Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod. (15. Februar 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums

Von C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE und K. MOERS
Zusammengestellt von K. MOERS

Mit 12 Figuren im Text

Seitdem es W. FEIT¹⁾ in den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, gelungen ist, das von J. und W. NODDACK und O. BERG²⁾ entdeckte Rhenium in Form von Salzen oder auch neuerdings als Metall in technischem Maßstabe herzustellen, ist das Rhenium in die Reihe der technisch verwendbaren Metalle eingetreten. Der Preis, der im Jahre 1928 noch etwa 40000 RM. pro Gramm betrug, ist seitdem über 200 RM. im Jahre 1929 auf 13 RM. pro Gramm, d. h. etwas mehr als das Doppelte des derzeitigen Platinhandelspreises gesunken. Da die Bestimmung der bisher bekannt gewordenen Eigenschaften des Rheniums durch Versuche mit sehr geringen Substanzmengen erfolgt war, erschien es uns empfehlenswert, eine Neubestimmung aller derjenigen Eigenschaften, für die größere Substanzmengen erforderlich sind, wie z. B. Schmelzpunkt, Leitfähigkeit, mechanisches Verhalten u. a. vorzunehmen und das bereits Bekannte zu ergänzen.

So haben wir es unternommen, die nachstehend aufgeführten Eigenschaften des Rheniums unter besonderer Berücksichtigung derjenigen, die das physikalische und chemische Verhalten des reinen Metalls betreffen, einer genauen Prüfung zu unterziehen. Als solche wurden untersucht:

Tabelle 1

A. Physikalische Eigenschaften des Rheniums

1. Schmelzpunkt.	4. Mechanisches Verhalten.
2. Spez. elektr. Widerstand.	5. Kristallstruktur und Dichte.
3. Elektronenemission.	6. Wärmeausdehnung.

B. Chemische Eigenschaften des Rheniums

7. Die Herstellung von Rheniummetall.	
8. Die Niederschlagung von metallischem Rhenium aus der Gasphase.	
9. Die Stabilität des Rheniums gegenüber oxydierend wirkenden Gasen.	
10. Der analytische Nachweis des Rheniums, sowie einige Untersuchungen über das chemische Verhalten des Metalls.	

¹⁾ W. FEIT, Z. angew. Chem. **43** (1930), 459.

²⁾ J. u. W. NODDACK u. O. BERG, Naturw. **13** (1925), 567; Z. techn. Phys. **6** (1925), 599.

A. Physikalische Eigenschaften des Rheniums

I. Schmelzpunkt

Von C. AGTE, G. HEYNE und K. MOERS

Genaue Schmelzpunktsbestimmungen des Rheniums waren bisher noch nicht durchgeführt worden. Nach vorläufigen Angaben von J. und W. NODDACK¹⁾ soll derselbe höher als 2850° C, mithin oberhalb des Schmelzpunktes des Osmiums, seines einen Nachbarn im periodischen System, aber tiefer als derjenige des Wolframs, seines anderen Nachbarn, liegen.

Wir haben die wahre Schmelztemperatur des Rheniums nach der zur Zeit genauesten Methode, der Bohrlochmethode von M. PIRANI und H. ALTERTHUM²⁾, an stabförmigen Proben bestimmt. Als Ausgangsmaterial diente ein von der Firma Siemens & Halske geliefertes, von J. und W. NODDACK hergestelltes Metallpulver, das nach Angaben des Herrn Dr. BERG von besonders hohem Reinheitsgrade sein sollte. (Das von uns nach einem der weiter unten beschriebenen Herstellungsverfahren dargestellte Metall lieferte das gleiche Ergebnis.)

Das tiefschwarze, hochvolumige Pulver³⁾ wurde in eine Preßform geschüttet und mit einem Druck von 2000 kg/cm² zu einem Stab von den Abmessungen 3·3·40 mm gepreßt. Die Vorsinterung des Stabes erfolgte in einem von trockenem Wasserstoff durchspülten Rohr aus „K“-Masse (der Staatlichen Porzellanmanufaktur) unter Benutzung eines Schiffchens aus demselben Material. Der Stab wurde zunächst nur auf 500° C erhitzt, wobei er schon infolge des hohen Preßdruckes eine solche Festigkeit erlangte, daß er sich ohne Schwierigkeiten mit Bohrern aus Widia oder Stahl anbohren ließ. Die Bohrung besaß einen Durchmesser von 0,3 mm und eine Tiefe von 1 mm. Der mit Bohrloch versehene Stab wurde sodann im Wasserstoff auf etwa 1000° C erhitzt, wobei er bereits sehr hart und dicht wurde und einen Glanz wie Platin annahm.

Die eigentliche Schmelzpunktsbestimmung wurde in der von C. AGTE und H. ALTERTHUM⁴⁾ beschriebenen Apparatur nach der Bohrlochmethode in einer Atmosphäre von 99%igem Argon durch-

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. Elektrochem. **34** (1928), 629.

²⁾ M. PIRANI u. H. ALTERTHUM, Z. Elektrochem. **29** (1923), 5.

³⁾ Weder an dem von seinen Herstellern als pyrophorisch bezeichneten, noch an den von uns hergestellten, hochvolumigen Pulvern konnten wir Selbstentzündlichkeit beobachten.

⁴⁾ C. AGTE u. H. ALTERTHUM, Z. techn. Phys. **6** (1930), 182.

geführt. Der zwischen zwei Wolframbacken eingespannte Stab wurde durch Widerstandserhitzung unter dauernder Temperaturkontrolle mit Hilfe eines geeichten Mikropyrometers auf Schmelztemperatur erhitzt. Während des Anheizens zeigten sich bei etwa 1400°C leichte, weiße Nebel, die aber schnell verschwanden. Bei höheren Temperaturen wurde weder Rauchbildung noch Glockenschwärzung beobachtet. Bei den verschiedenen für die Versuche verwendeten Proben ließ es sich ohne Schwierigkeit erreichen, daß die Schmelzung im Bohrloch oder in der Zone des Bohrloches erfolgte (vgl. Fig. 1)¹⁾. Da aus dem Bohrloch Hohlraumstrahlung emittiert wird, so wurde beim Anvisieren dieser Stelle des Stabes unmittelbar die wahre Schmelztemperatur gemessen. Aus verschiedenen Messungen, auch mit anderen Probestäben, ergab sich so als zur Zeit genauester Wert für die wahre Schmelztemperatur des Rheniums unter Berücksichtigung aller notwendigen Korrekturen:

$$T_w = 3440^{\circ}\text{ abs.} \pm 60^{\circ}\text{ 2).}$$

Das Rhenium schmilzt also etwa 250° niedriger als Wolfram, für das Kontrollmessungen in derselben Apparatur und unter den gleichen Bedingungen im Einklang mit den in der Literatur angegebenen Werten³⁾ eine wahre Schmelztemperatur von 3690° abs. ergaben.

Zur Kontrolle des Reinheitsgrades wurde ein im Bohrloch durchgeschmolzener Rheniumstab funkenspektroskopisch auf Verunreinigungen geprüft. Als Vergleichssubstanzen wurden jedesmal gleichzeitig die Spektren der als mögliche Verunreinigungen in Betracht kommenden Substanzen auf derselben Platte aufgenommen, wobei angesichts der zu erwartenden geringen Verunreinigungen die Versuchsmengen so ausgewählt wurden, daß nur die letzten Linien der Spektren emittiert wurden. Der Vergleich zeigte, daß im ultravioletten Teil des Rheniumspektrums einzelne Eisen- und Arsenlinien

¹⁾ Die Anfertigung der Schritte und photographischen Aufnahmen dieser Arbeit verdanken wir Frau R. FLÜSSHÖH.

²⁾ Lt. mündlicher Mitteilung fand Herr Dr. W. NODDACK neuerdings nahezu den gleichen Wert (3410° abs.).

³⁾ Vgl. z. B. M. PIRANI u. H. ALTERTHUM, I. c. S. 130, sowie A. G. WORTHING, Z. Phys. **22** (1924), 9.

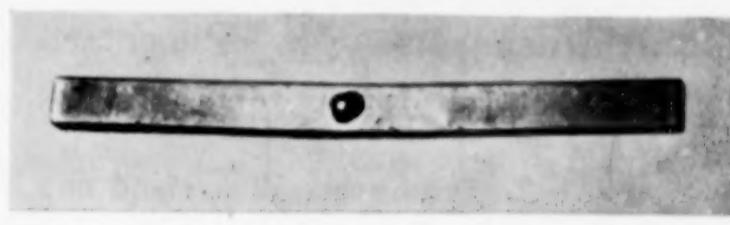


Fig. 1. Rheniumstab mit Schmelzstelle
Vergr. = 1,5 mal

noch eben zu erkennen waren, während das Vorhandensein von Molybdänlinien zweifelhaft war und Wolframlinien gänzlich fehlten. Der große Linienreichtum des Rheniumspektrums im Ultravioletten erschwerte die Identifizierung dabei beträchtlich. Im sichtbaren Gebiet, wo die Vergleichssubstanzen nur wenig charakteristische Linien aufweisen, wurden keine Linien beobachtet, die auf Verunreinigungen deuteten. Im ganzen betrachtet, dürfte auf Grund der spektroskopischen Prüfung die Größenordnung des Prozentgehaltes an Verunreinigungen in der ganzen Masse höchstens $10^{-2}\%$ betragen haben (vgl. auch Fig. 9, S. 153).

2. Spezifischer Widerstand und Temperaturkoeffizient

Von C. AGTE und K. MOERS

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit des Rheniums an Aufwachsdrähten mit Platinseele sind von W. NODDACK durchgeführt worden. Er fand einen Wert von $16,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹⁾, d. h. für den spezifischen Widerstand den reziproken Wert ϱ zu $0,061 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, mit welchem Wert das Rhenium dem Wolfram ($\varrho = 0,05 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) nahe kam.

Indessen gelangten wir bei unseren Versuchen zu anderem Ergebnis. Als Ausgangsmaterial wurden wie dort Rheniumdrähte verwendet, welche durch Aufwachsen aus Rheniumchloriden²⁾ im gut evakuierten Gefäß hergestellt worden waren. Abweichend von NODDACK wurde von uns ein dünner Wolframdraht (Einkristallfaden vom Durchmesser 0,03 mm) verwendet und als Fadentemperatur während des Aufwachsprozesses mehr als 1800° C gewählt. Dies brachte den Vorteil mit sich, daß das Rhenium sich in völlig dichter, fast einkristalliner Schicht von nahezu gleichmäßigem Querschnitt auf der Unterlage niederschlug (vgl. Fig. 6, S. 148). Bei den verschiedenen Proben ließen wir die Drähte bis zu einem Durchmesser von etwa 0,15 mm bis 0,31 mm anwachsen, so daß die Wolframseele von 0,03 mm Durchmesser etwa 4—1% des Querschnittes ausmachte. Ein Schliffbild zeigte, daß bei dem in etwa 5—10 Minuten sich abspielenden Prozeß eine Legierungsbildung mit der Unterlage nicht eingetreten war (vgl. Fig. 7, S. 149).

Die metallisch wie Platin glänzenden Aufwachsdrähte waren weich wie Kupfer, so daß ihre Handhabung keine Schwierigkeiten

¹⁾ Vortrag W. NODDACK, Phys. Tagung Prag, 1928, vgl. Metallwirtschaft 8 (1929), 964; Metallbörse 20 (1930), 621.

²⁾ Näheres auf S. 147 u. 148.

bereitete. Sie wurden in Längen von etwa 7—8 cm in Bügelform gebogen und mit einem Lampenfuß verschweißt in eine Glocke eingeschmolzen, sodann nach Erzeugung eines Hochvakuums (10^{-6} mm) in dieser kurz auf hohe Temperaturen durch Strom erhitzt. Einige von K. BECKER aufgenommene Röntgenogramme ergaben als Aufwachsbestandteil nur reines Rhenium.

Die so vorbereiteten Bügel wurden sodann bei Zimmertemperatur durch Kompensieren mit Spiegelgalvanometer auf ihren Widerstand geprüft, anschließend ihre Länge ausgemessen und ihr mittlerer Querschnitt aus Länge, Gewicht und Gewichtsverlust unter Xylol bestimmt. Die aus diesen Messungen nach Abzug des Widerstandes der Wolframseele und des Lampenfußes erhaltenen Werte des spezifischen Widerstandes sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Nr.	Herstellungsweise	Durchmesser	Dichte	$\varrho \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$
1	Im Vak. aufgew.	0,268	22,2	0,248
2	" "	0,234	19,7	0,211
3	" "	0,143	—	0,186
Zum Vergleich die Messung von W. NODDACK:				
4	Im Vak. aufgew.	0,4	--	0,061

Die in der Tabelle zusammengestellten Meßresultate für ϱ zeigen untereinander eine leidlich gute Übereinstimmung, dagegen einen erheblichen Unterschied gegen den von NODDACK gefundenen Wert, der nur etwa 30% des von uns gemessenen Wertes erreicht.

Ob bei unseren Messungen gewisse Verunreinigungen der Aufwachsschicht oder eine unvollkommene Dichtigkeit der Bewachsung, welche beide einen zu großen Widerstand vortäuschen würden, als Fehlerquellen wirksam gewesen sind, wurde besonders geprüft.

Verunreinigungen konnten dadurch entstehen, daß beim Aufwachsprozeß die aus Molybdän bestehenden Elektrodenenden mit dem bei der Zersetzung der Rheniumchloride frei gewordenen Chlor unter Bildung flüchtiger Chloride reagierten¹⁾, welche sich dann gleichfalls wieder am Aufwachsdraht unter Metallabscheidung zersetzen. Es ließ sich indessen nachweisen²⁾, daß bei den zur Messung verwendeten Drähten, da sehr dicke, also kälter bleibende Elektroden benutzt worden waren, keine Aufnahme von Molybdän erfolgt war.

¹⁾ Vgl. S. 149.

²⁾ Nachweis kolorimetrisch durch die Xanthogenatprüfung, vgl. J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 361.

Die Dichtigkeit der Aufwachsschicht wurde durch experimentelle Bestimmung der Dichte besonders geprüft. Es zeigte sich hierbei die gleiche, auch bei Aufwachungen anderer Stoffe beobachtete Erscheinung, daß, je dicker der Überzug anwächst, die Dichte desselben um so mehr sinkt und der spez. Widerstand ansteigt. Durch halbstündiges Glühen bei hohen Temperaturen konnte man es erreichen, daß der spez. Widerstand um wenige Prozent sich verringerte. Versuchte man jedoch, durch Walzen die Dichtigkeit zu vergrößern bzw. auf ihren normalen Wert zu bringen, so trat der Bearbeitungseffekt ein und der spez. Widerstand wuchs um einen erheblichen Betrag an. Irgendeine Änderung in der Richtung des NODDACK'schen Wertes wurde nicht erzielt.

Wir haben uns bei der Auswahl der für die Widerstandsmessung geeigneten Präparate darauf beschränkt, solche zu nehmen, deren gemessene Dichtigkeit dem röntgenographisch bestimmten Wert möglichst nahekommt und möchten daher dem in der Tabelle 4 aufgeführten Aufwachsdraht Nr. 2, der sich vor den übrigen auch dadurch auszeichnet, daß die Wolframseele noch nicht 1% des Querschnittes erreicht, mit einem Wert des spez. Widerstandes von

$$\varrho = 0,21 \cdot 10^{-4} (\pm 15\%) \Omega \text{ cm}$$

bei einer Dichte von 19,7 die größte Wahrscheinlichkeit zusprechen.

Damit unterscheidet sich das Rhenium in seiner Leitfähigkeit erheblich vom Wolfram, dessen ϱ -Wert (0,055) von jenem um fast das Vierfache übertroffen wird. Nach aufsteigenden Werten des spez. Widerstandes in die Reihe der reinen Metalle eingeordnet, steht das Rhenium zwischen Blei und Strontium, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle 3

Tantal	$= 0,146 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^1$
Blei	$= 0,207 \cdot 10^{-4}$ "
Rhenium	$= 0,211 \cdot 10^{-4}$ "
Strontium	$= 0,2475 \cdot 10^{-4}$ "
Hafnium	$= 0,326 \cdot 10^{-4}$ "

Die dem Rhenium im periodischen System benachbarten Elemente weisen sämtlich geringere spez. Widerstände auf:

Wolfram	$0,059 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
Mangan	$0,044 \cdot 10^{-4}$ "
Osmium	$0,095 \cdot 10^{-4}$ "

¹⁾ Nach A. SCHULZE, Guertler, Metallographie 2 (1923).

Somit nimmt das Rhenium bezüglich seines spez. Widerstandes eine Sonderstellung gegenüber den ihm ähnlichen Metallen ein.

Zum Studium der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurden die Rheniumaufwachsdrähte zunächst auf ihren Temperaturkoeffizienten bei Zimmertemperatur geprüft. Er wurde durch Aufnahme der Widerstandswerte eines Aufwachsdrahtes vom Durchmesser 0,268 mm bei einer Wolframseele vom Durchmesser 0,03 mm bei $+20^\circ\text{C}$ und $+100^\circ\text{C}$ bestimmt. Als mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° ergab sich der Wert

$$\alpha \frac{100^\circ}{0^\circ} = 3,11 \cdot 10^{-3}.$$

(Die Temperaturkoeffizienten der dem Rhenium benachbarten Metalle Wolfram und Osmium besitzen die Werte: Wolfram: $\alpha \frac{100^\circ}{0^\circ} = 4,6 \cdot 10^{-3}$ Osmium: $\alpha \frac{100^\circ}{0^\circ} = 4,2 \cdot 10^{-3}$.)

Um weiterhin das Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden die Rheniumaufwachsdrähte, wie auf S. 133 angegeben, in Lampen eingesetzt und diese unter Ausglühen des Fadens gründlichst evakuiert. Nach Aufnahme des Kaltwiderstandes wurden die Fäden auf einige zwischen 2500° und 3000° abs. liegende Temperaturpunkte erhitzt und aus den daselbst gemessenen Stromspannungswerten ihr Widerstand ermittelt. Die Temperaturmessung erfolgte durch Anvisieren eines in dem sehr geringen Temperaturgefälle längs des Drahtes liegenden mittleren Temperaturpunktes mit Hilfe eines geeichten Mikropyrometers. Die mit diesem gemessenen schwarzen Temperaturen wurden unter Annahme eines Absorptionskoeffizienten $A_i = 0,45$ auf wahre Temperaturen umgerechnet. Aus den so bei verschiedenen (wahren) Temperaturen gemessenen Widerständen und den Fadendimensionen ließen sich dann leicht die spez. Widerstandswerte, die mittleren Temperaturkoeffizienten und Temperaturquotienten errechnen. Zur Messung bei tiefen Temperaturen wurden die nur an Lampenfüße angeschweißten Drahtbügel unmittelbar in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Azeton bzw. flüssige Luft getaucht und ihr Widerstand durch Kompensieren bestimmt.

Die nach Abzug des Lampenfußwiderstandes sowie des der Wolframdrahtseele angehörenden Teilwiderstandes erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Temperatur T_a in $^{\circ}$ abs.	Spez. Widerstand $\rho \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$	Widerstands- Temp.-Quot. R_T R_{293}	Widerstands- Temp.-Koeff.
			$\alpha = \frac{R_T - 1}{R_{293}} \cdot \frac{1}{T - 293}$
83	0,0494	0,234	$3,65 \cdot 10^{-3}$
243	0,154	0,733	3,35 ,
273	0,198	0,938	3,11 ,
393	0,211	1,0	3,11 ,
393	0,261	1,234	3,11 ,
2495	1,25	5,92	2,23 ,
2690	1,30	6,16	2,14 ,
2985	1,34	6,34	1,98 ,

Zur besseren Übersicht und Vergleichsmöglichkeit ist die spez. Widerstandskurve des Rheniums und Wolframs in Abhängigkeit von der Temperatur in Fig. 2 wiedergegeben. Daraus geht mit

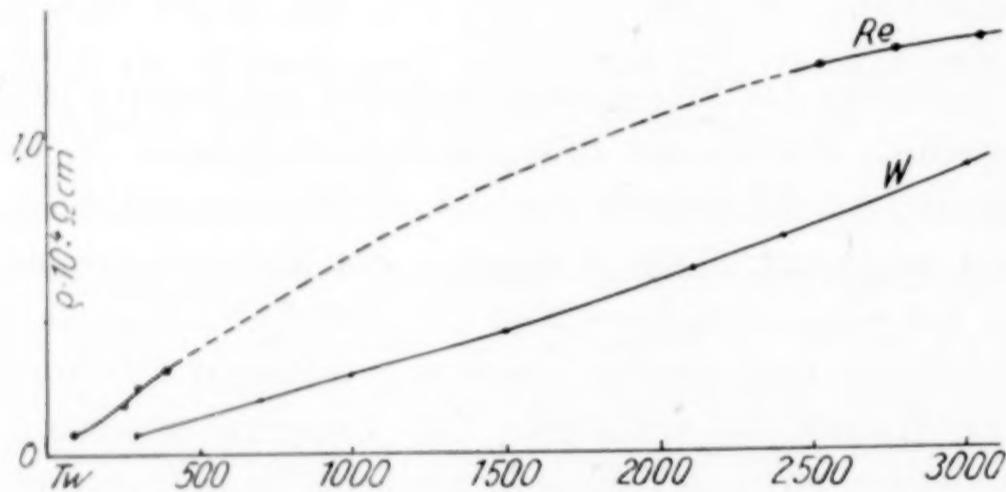


Fig. 2
Temperaturkurven des spezifischen Widerstandes vom Re und W

Deutlichkeit hervor, daß das Rhenium seinen relativ hohen Zimmertemperaturwert bei hohen Temperaturen nur mäßig, bei etwa 2500° z. B. auf das Sechsfache, ändert, während Wolfram seinen Wert bei derselben Temperatur auf das 13,5-fache erhöht. Bei dieser Temperatur ist der spez. Widerstand des Rheniums nur etwa 1,7 mal größer als derjenige des Wolframs. Während die Wolframkurve bei hohen Temperaturen noch eine deutliche Aufwärtsrichtung gegen die Abszissenachse zeigt, verläuft die Rheniumkurve unter schwächer werdendem Anstieg, d. h. der Unterschied im spez. Widerstand des Rheniums und Wolframs verringert sich mit steigenden Temperaturen, was sich auch deutlich in der Abnahme bzw. Anstieg der Temperaturkoeffizienten des Widerstandes äußert (vgl. Tabelle 4).

Die Fehlergrenze, innerhalb derer die Messungen als richtig anzusehen sind, dürfte für den auf Zimmertemperatur und tiefe Temperaturen bezogenen Wert sich um etwa $\pm 10-15\%$ bewegen. Die Messungen bei höheren Temperaturen sind sicher genauer. Im ganzen ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Messungen an einem Aufwachsdraht vorgenommen worden sind, der nicht die Gleichmäßigkeit in Querschnitt und Dichte besitzt wie ein gezogener Draht. Eine Wiederholung der Messungen an gezogenen Drähten, deren Herstellung uns bereits gelungen ist, wird von uns in Kürze vorgenommen werden.

Der relativ große Unterschied im spez. Widerstand des Rheniums und Wolframs ließ erwarten, daß der Widerstand des letzteren durch Zumischung von Rhenium stark beeinflußt werden konnte, zumal da anzunehmen war, daß die beiden Metalle Mischkristalle bilden. Es wurde daher eine geringe Menge, 0,5% Rhenium, dem Wolfram beigemengt und aus dieser Mischung Drähte auf dem üblichen technischen Wege hergestellt. Das verwendete Wolfram war ein besonders gereinigtes Metall ohne jeden Zusatz. Das Rheniummetall wurde mechanisch dem Wolframpulver zugemischt.

Die geringe Menge von 0,5% Rhenium machte sich im Kalt- und Heißwiderstand des Wolframdrahtes sehr deutlich bemerkbar. An Hand von Vergleichsversuchen mit dem rheniumfreien Wolframdraht ergaben sich für den rheniumhaltigen Wolframdraht Widerstandszunahmen, wie folgt:

für reines Wolfram mit 0,5% Rhenium		
	gezogen	rekristallisiert
bei Durchmesser 0,15 mm	11,5%	12,3%
„ 0,02 mm	13,5%	14,5%

Diese erheblichen Widerstandszunahmen, welche die aus den Einzelwiderständen der beiden Metallkomponenten errechneten Werte weit übertreffen, deuten zweifellos auf Mischkristallbildung zwischen Wolfram und Rhenium hin, was sich auch noch auf anderem Wege experimentell bestätigen ließ.¹⁾

3. Elektronenemission

Von H. ALTERTHUM

Die Elektronenemission des Rheniums wurde an Aufwachsdrähten bestimmt, welche sich durch eine besonders glatte und gleichmäßige Oberfläche auszeichneten. Die Aufwachsdrähte wurden in Längen von etwa 20 mm an Stelle des Wolframfadens in Telefunkenröhren RE 11

¹⁾ Über das System Wolfram-Rhenium vgl. K. BECKER u. K. MOERS, Metallwirtschaft 9 (1930), 1063.

eingesetzt, das Gitter in diesen entfernt und zur mikropyrometrischen Temperatureinstellung ein Längsschlitz in dem Anodenblech angebracht.

Die Temperaturbestimmung erfolgte mittels eines Mikropyrometers von Siemens & Halske unter Umrechnung der so ermittelten schwarzen Temperaturen auf wahre, bei Annahme eines Absorptionsvermögens von $A_4 = 0,45$ für $\lambda = 0,65 \mu$.

Die Oberfläche der Drähte wurde aus Gewicht und Dichte unter Berücksichtigung der Wolframseele ermittelt; für die Temperaturabfallstellen wurde an jeder Seite 1 mm Länge abgezogen, der darin begründete Fehler kann nur wenige Prozente erreichen.

Die so ermittelte Oberfläche betrug bei den Versuchen etwa 0,05 bis $0,06 \text{ cm}^2$.

Die eigentliche Messung der Elektronenemission wurde nach Einstellung des Fadens auf bestimmte Temperaturen durch Aufnahme der Charakteristik bei steigender Anodenspannung vorgenommen, bis Sättigung erreicht war. Für den Schottkyeffekt¹⁾ wurde keine Korrektion angebracht. Der Temperaturbereich, in welchem die Messungen erfolgten, war 1900° bis 2700° abs .

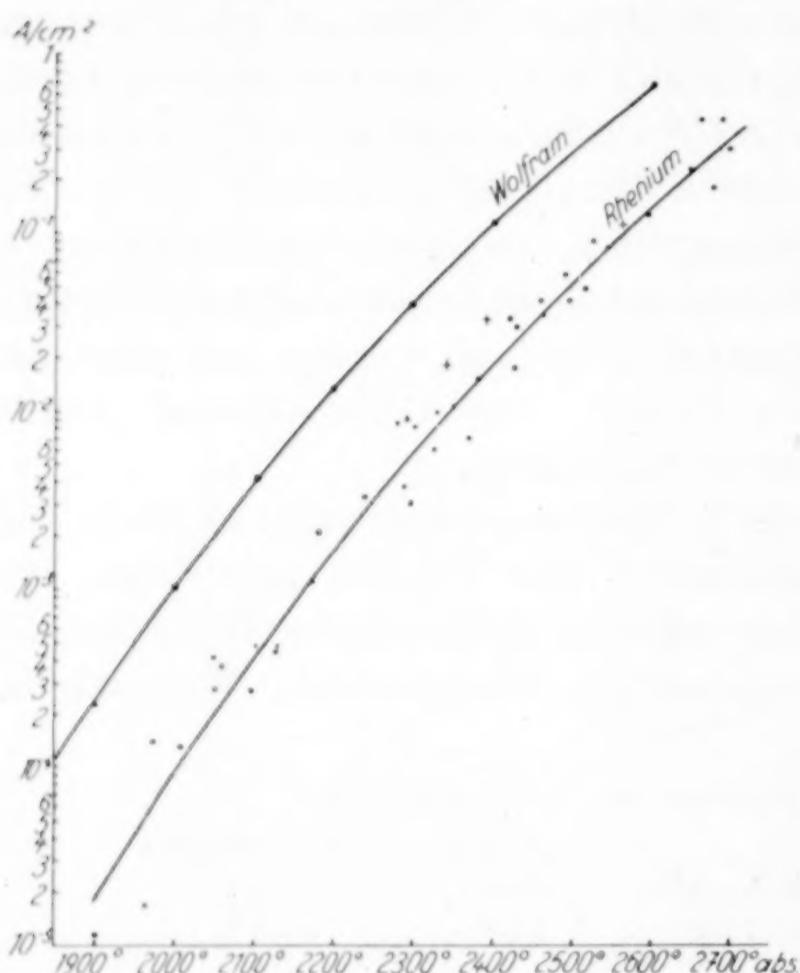


Fig. 3

Elektronenemission in A/cm^2 von Rhenium und Wolfram zwischen 1900° und 2700° abs .

turbereich, in welchem die Messungen erfolgten, war 1900° bis 2700° abs . In beigefügter Fig. 3 ist die Emissionskurve für Rhenium aus den Messungen und zum Vergleich diejenige für Wolfram²⁾ eingetragen.

Die Lage der Kurven zeigt, daß das Rhenium geringere Emission als Wolfram besitzt. Bei der niedrigsten Temperatur (1900° abs) emittiert Rhenium nur den zehnten, bei der höchsten nur den vierten Teil des beim Wolfram beobachteten Betrages. Um die gleiche Emis-

¹⁾ W. SCHOTTKY, Phys. Ztschr. **15** (1914), 872.

²⁾ Nach H. A. JONES u. J. LANGMUIR, Gen. El. Rev. **30** (1927), 354/61.

sion wie Wolfram zu erhalten, bedarf Rhenium einer 150 bis 200° höheren Temperatur. Gewisse Fehlerquellen liegen in der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte, die aber sicher nur eine geringe Änderung des Absolutbetrages zur Folge haben würden. Auch die Einsetzung eines anderen Absorptionskoeffizienten für die Temperaturmessung, z. B. $A_1 = 0,4$ oder $0,5$ statt des hier gewählten $A_1 = 0,45$ würde nur um 30 bzw. 50° andere Temperaturen bedingen.

Für die Konstanten der RICHARDSON'schen Gleichung

$$i = A T^2 e^{-\frac{b}{T}}$$

ergeben sich aus den Messungen folgende Werte, denen zum Vergleich die entsprechenden Werte für einige andere Metalle nach ZWIKKER¹⁾ gegenübergestellt sind:

Tabelle 5

Metall	A	b
Rhenium . . .	200	Amp. cm ² Grad ²
Wolfram . . .	100	"
Molybdän . . .	65	"
Thorium . . .	70	"
Zirkon . . .	4000	"
Hafnium . . .	55000	"

Die Ablösungsarbeit eines Elektrons $\varphi = \frac{b \cdot K}{e}$ ergibt sich hier-

nach für Rhenium ebenso wie für Hafnium zu 5,1 Volt. Von den aufgeführten Metallen besitzen diese beiden also die höchsten Werte.

Nach DUSHMAN²⁾ ist A eine materialunabhängige, universelle Konstante von der Größe 60,2 Amp/cm² Grad², bei der jedoch innerhalb der Theorie Abweichungen bis zum zehnfachen Betrage zulässig sind. Der für Rhenium gefundene Wert liegt mit 200 Amp/cm²·Grad² also noch durchaus innerhalb der zulässigen Grenzen. Größere, über diese hinausgehende Abweichungen deuten auf adsorbierte Schichten hin, die nach KINGDON³⁾ z. B. beim Wolfram durch Sauerstoffadsorption eine Vergrößerung von A auf $5 \cdot 10^{11}$, bei Bedeckung mit Cäsium eine Verkleinerung bis zu 0,003 zur Folge haben. Um nachzuweisen, daß das hier verwendete Rhenium von solchen Bedeckungen frei ist, wurde der Rheniumheizfaden bei 2700° unter angelegter Anodenspan-

¹⁾ C. ZWIKKER, Proc. kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **24** (1926), 1.

²⁾ S. DUSHMAN, Phys. Rev. **21** (1923), 623.

³⁾ K. H. KINGDON, Phys. Rev. **24** (1924), 510.

nung von 100 Volt 5 Stunden geglüht. Dabei war zu erwarten, daß die adsorbierten Schichten zum größten Teile verdampfen und in der Entladung aufgezehrt werden würden. Die Konstante A hätte darauffhin eine starke Änderung erfahren müssen. Der Versuch zeigte jedoch, daß die nach dieser Behandlung ermittelten Werte, die als Kreuze in die Figur eingetragen sind, nur ein wenig oberhalb der Re-Kurve zu liegen kommen und höchstens eine Konstantenänderung auf $A = 330 \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$ zur Folge haben, die also noch völlig innerhalb der zulässigen Grenzen liegt. Die durch adsorbierte Gase oder Dämpfe bedingte Fehlerquelle hat also keine Bedeutung bei unseren Versuchen, wie es auch durch die Entstehungsweise der Aufwachsdrähte verständlich ist.

4. Mechanisches Verhalten

Von C. AGTE und K. MOERS

In seinem mechanischen Verhalten ähnelt das Rhenium nur wenig dem Wolfram. Mäßig gesintertes Rhenium ist im kalten Zustande spröde. Wird das Rhenium bis nahe an den Schmelzpunkt gesintert, erlangt es eine gewisse Kaltduktilität, wie sich beim Zerkleinerungsversuch feststellen ließ. Bei erhöhten Temperaturen gelang es, hoch gesintertes Rhenium zu bearbeiten. So ließ sich ein Rheniumstab bei etwa 800°C über mehrere Stufen herunterhämtern. Auch glückte es, das gesinterte Rhenium in der Hitze zu schmieden und über mehrere Stufen herunterzuwalzen.

Anders verhalten sich die Rheniumaufwachsdrähte.¹⁾ Unabhängig davon, ob die Aufwachung einkristallin oder polykristallin ist, sind die Rheniumaufwachsdrähte völlig weich, etwa von der Geschmeidigkeit des Kupfers. Sie lassen sich jedes Biegen oder Walzen ohne Bruch gefallen, können zur Wendel gewickelt und zu Bändern ausgewalzt werden. Sehr dicht und gleichmäßig aufgewachsene Drähte lassen sich auch ziehen. Doch dürfen nur sehr kleine Stufen angewendet werden. Es tritt dabei eine sehr erhebliche Verfestigung ein. Die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit der Rheniumaufwachsdrähte wurde an Drahtproben vom Durchmesser etwa 0,25 mm (mit einer Wolframseele, Einkristallfaden vom Durchmesser 0,030 mm) bestimmt. Die Zerreißfestigkeit ergab sich aus Prüfungen am SCHOPPER'schen Reißfestigkeitsprüfer als Mittel aus drei Messungen zu $50,6 \text{ kg/mm}^2$, die Dehnung zu dem erheblichen Wert von 24% . Der mit dem Rheniumaufwachsdraht vergleichbare Wolframeinkristall weist eine

¹⁾ Vgl. S. 148/149.

Festigkeit von 110 kg/mm^2 auf. Durch Ausglühen in Wasserstoff, Stickstoff oder oxydierend wirkenden Gasen (vgl. w. u. S. 150) erlitten die Aufwachsdrähte in ihrer Duktilität qualitativ keinerlei Beeinträchtigung.

5. Kristallstruktur und Dichte

Von K. BECKER

Nach V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ kristallisiert Rhenium im hexagonal dichtest gepackten Gittertyp. Dieser Befund wurde bestätigt. In Tabelle 6 ist die Auswertung des mit CuK_α -Strahlung aufgenommenen

Tabelle 6

<i>J</i>	$\delta/2^0$	$\sin \delta/2$	$\sin^2 \delta/2 \cdot 10^3$ gemessen	$\sin^2 \delta/2 \cdot 10^3$ berechnet	<i>h k l</i>
s. s	18° 48'	0,3210	103,0	103,1	100
s	20° 06	0,3430	118,0	118,4	002
m	21° 18	0,3635	132,6	132,7	101
s. s	28° 0	0,4695	221	222,6	102
m	33° 45	0,5556	308,5	309	110
m	37° 30	0,6088	371	369	103
m. st	40° 48	0,6540	427	427	112
m	41° 45	0,6659	443	442	201
s. m	46° 48	0,7290	532	530	202
s	49° 33	0,7609	578,5	577	104
st	55° 18	0,8221	677	678	203
s	58° 18	0,8508	728	721	210
s. st	60° 20	0,8690	755	751	211
st	62° 18	0,8854	784	783	114
s. st	67° 06	0,9211	848	839	212
m. st	70° 06	0,9403	885	886	204
st-s. st	74° 30	0,9636	928	928	300

Debye-Scherrerröntgenograms wiedergegeben. Um die Gleitwinkel genau messen zu können, wurde dem Rheniumpulver Wolfram als Vergleichssubstanz beigefügt und das Röntgenogramm unter der Annahme einer Gitterkonstanten des Wolframs von $3,155 \text{ \AA}$ berechnet. Sämtliche Gleitwinkel des Rheniums lassen sich durch die Gleichung

$$4 \sin^2 \frac{\delta}{2} = 0,1031 (h^2 + k^2 + h k) + 0,0296 l^2$$

wiedergeben. Daraus berechnen sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 2,765 \text{ \AA}$$

$$c = 4,470 \text{ ,}$$

$$c/a = 1,616 \text{ ,}$$

Unter der Annahme eines Atomgewichts von 186,31 berechnet sich die Dichte zu 20,53.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Z. phys. Chem. 2 (1929), 244.

Diese Zahlen zeigen von den GOLDSCHMIDT'schen Werten eine geringfügige Abweichung, die dadurch bedingt sein dürfte, daß das von uns untersuchte Rhenium als chemisch rein anzusprechen ist, während das von GOLDSCHMIDT verwendete Metall 0,3% Molybdän enthielt.

6. Wärmeausdehnungsvermögen

Von K. BECKER

Die Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Rheniums erfolgte nach einer bereits früher beschriebenen Methode.¹⁾ Diese besteht darin, daß auf einem Film das Röntgenogramm der zu untersuchenden Substanz bei Zimmertemperatur und zugleich bei einer bestimmten höheren Temperatur aufgenommen wird. Aus der Verschiebung der korrespondierenden Gleitwinkel läßt sich dann leicht der lineare Ausdehnungskoeffizient berechnen. Ein besonderer Vorzug dieser Methode liegt darin, daß sie bei anisotropen Stoffen den linearen Ausdehnungskoeffizienten in einer Messung nach allen Achsenrichtungen zu messen gestattet. Da das Rhenium hexagonale Struktur in dichtester Packung besitzt, so ist diese Methode hier besonders vorteilhaft anwendbar.

Die Messung wurde an einem Aufwachsdraht bei Zimmertemperatur und 1917°C vorgenommen. Die Temperaturmessung erfolgte wieder mikropyrometrisch. Es ergab sich dabei, daß der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient in Richtung der *c*-Achse etwa 2,6mal größer ist als in einer senkrecht dazu gerichteten Achse. Die erhaltenen numerischen Werte sind:

$$\begin{aligned}\beta[001] &= 12,45 \cdot 10^{-6} \pm 8\% \\ \beta[100] &= 4,67 \cdot 10^{-6} \pm 8\%.\end{aligned}$$

Von den Nachbarelementen des Rheniums, dem Wolfram, Osmium und Mangan, besitzt nur das Osmium die gleiche Struktur wie das Rhenium. Von jenen sind indessen keine Messungen des linearen Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Achsenrichtungen bekannt, so daß ein Vergleich unterbleiben muß. Die beiden am Rhenium gemessenen Werte fallen in der Größenordnung nicht aus dem Rahmen der Werte der übrigen Elemente heraus, und auch der Unterschied in den Achsenrichtungen ist nicht auffällig, da man bereits beim Zink Unterschiede von mehr als 1:4 kennt.

¹⁾ K. BECKER, Z. Phys. **40** (1926), 37; **51** (1928), 487.

B. Chemische Eigenschaften des Rheniums

7. Die Herstellung von Rheniummetall

Von G. HEYNE und K. MOERS

a) Oxyd-Sulfidmethode

Für die Herstellung von Rheniummetall in Pulverform haben J. und W. NODDACK¹⁾ eine sehr geeignete Methode angegeben, indem sie angereicherte Rheniumverbindungen im Sauerstoffstrom als Rheniumheptooxyde und Oktoxyde sublimierten und nach Überführung in die Sulfide mit Wasserstoff reduzierten. Wir haben dieses Verfahren mit gutem Erfolg angewendet. Die von NODDACK betonte Schwierigkeit, die Rheniumheptooxyd- und Oktoxydnebel zu kondensieren, ließ sich dadurch beheben, daß die Nebel durch ein Quarzrohr geleitet wurden, welches mit Innen- und Außenelektrode versehen war, ähnlich wie bei der elektrischen Gasreinigungsmethode des Cottrell-Möller-Verfahrens. Schon durch Anlegen einer Wechselspannung von etwa 8000 Volt bei einem Rohrdurchmesser von 20 mm konnten die Nebel vollständig niedergeschlagen werden. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei J. und W. NODDACK und lieferte ein tiefschwarzes, äußerst feinkörniges Pulver.

b) Sulfidmethode

Die Metallherstellung durch Fällung der Sulfide des Rheniums aus Lösungen seiner Salze und anschließende Reduktion mit Wasserstoff ist unvorteilhaft, weil die Ausfällung, wie schon von J. und W. NODDACK betont, nicht quantitativ erfolgt, unbequem, da die Rheniumsulfide leicht kolloidal in Lösung bleiben oder beim Auswaschen wieder kolloidal in Lösung gehen. Nimmt man die Fällung in der Druckflasche vor, so läßt sich die Bildung von kolloidal gelöstem Rheniumsulfid vermeiden. Indessen ist in dem klaren Filtrat immer noch Rhenium mit empfindlichen Reagentien nachzuweisen. Es gelang auf diesem Wege nicht, das Rhenium quantitativ auszufällen. Abgesehen von diesem Nachteil jedoch ließ sich durch Reduktion des so gefällten Sulfids mit Wasserstoff ein dem nach Methode a) ähnliches schwarzes Metallpulver leicht erhalten.

c) Unmittelbare Reduktion des Kaliumperrhenats

Ein sehr einfaches und billiges Verfahren stellt die unmittelbare Reduktion des Kaliumperrhenats mit Wasserstoff dar. Dieses Salz als Ausgangsmaterial zu verwenden, empfiehlt sich um so mehr, als

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 371.

es neuerdings technisches Handelsprodukt¹⁾ und Ausgangsmaterial für andere Rheniumpräparate geworden ist. Während beim Wolfram die unmittelbare Reduktion der Wolframate nur beschränkt und nur beim Natrium- und Ammoniumwolframat gelingt, dagegen nicht beim Kaliumwolframat²⁾, bereitet die unmittelbare Reduktion des Kaliumsalzes der Überrheniumsäure zu freiem Metall keine Schwierigkeiten.³⁾ Man erhält bei langsamer Erhitzung bis etwa 1000° C im wasserstoffdurchspülten elektrischen Ofen bei Anwendung eines unglasierten Schiffchens aus Hartporzellan- oder „K“-Masse (der staatlichen Porzellanmanufaktur) das Metall in Gestalt eines lockeren, kristallinen, metallisch aussehenden Pulvers in fast theoretischer Ausbeute.



Fig. 4. Kaliumperrhenatkristalle
Vergr. = 14 mal



Fig. 5. Rheniummetall. Pseudomorphosen nach KReO₄. Vergr. = 14 mal

Die mehr oder weniger groben Kristalle stellen sich unter dem Mikroskop als Pseudomorphosen nach Kaliumperrhenat dar⁴⁾ (vgl. Fig. 4 und 5). Da dieses bereits bei 350° C schmilzt, so ist der Reduktionsvorgang so zu deuten, daß zunächst das Perrhenat in niedere Rhenate oder Rheniumoxyde zerfällt, wobei die lokale Anordnung der einzelnen Teilchen erhalten bleibt und so die Pseudomorphosenbildung zustande kommt.

Die einzige Verunreinigung des so erhaltenen Metalls, das freiwerdende Kali, wird größeren Teils von dem Porzellanschiffchen auf-

¹⁾ W. FEIT, I. c. S. 129.

²⁾ J. SPITZIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 69; J. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 425.

³⁾ Auch O. HÖNIGSCHMID-**u.** R. SACHTLEBEN weisen auf die leichte Reduzierbarkeit dieser Verbindung hin, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 309.

⁴⁾ Vgl. F. MACHATSCHKI, Die Kristallgestalt des KReO₄, Z. Krist. **72** (1930), 541.

genommen, anderenteils verdampft es, zu einem geringen Teile bleibt es im Metall erhalten. Bei geringer Schichthöhe kann man den Kal Gehalt in dem Reduktionsprodukt weitgehend herabsetzen. Im allgemeinen dürften die im Endprodukt 2% nicht übersteigenden Kalimengen nicht stören. Meist liegen sie jedoch erheblich unter 1%. Will man völlig reines Rhenium gewinnen, so hat man das Metall nur mit Wasser, dem ein wenig Säure (Essigsäure oder Salzsäure z. B.) zugesetzt ist, auszulaugen und eventuell nachzureduzieren.

Die Ausbeute betrug in mehrfachen Versuchen immer etwa 95%. Die restlichen 5% des Metalls saßen in den Poren des Schiffchens und an den Wänden des Heizrohres, von wo sie durch Behandeln mit Salpetersäure oder schmelzendem Natriumnitrit wiedergewonnen werden konnten.

Das erhaltene Metall ist grobkörniger als bei Methode a) und b) und zeigt grauen, metallischen Glanz. Ein nachträgliches Zerkleinern zu feinerem Korn verträgt das Reduktionsprodukt nur bis zu einem gewissen Grade, da es infolge der Duktilitätseigenschaften des Metalls zum Schmieren neigt. Will man nach dieser Reduktionsmethode feinkörniges Metall herstellen, so braucht man das als Ausgangsmaterial verwendete Kaliumperrhenat vor der Reduktion nur entsprechend fein zu mahlen.

d) Die Reduktion anderer Perrhenate oder der Rheniumoxyde

In entsprechender Weise wie bei c) lassen sich die übrigen Perrhenate und Oxyde unmittelbar mit Wasserstoff reduzieren. Von Wichtigkeit ist das Ammoniumperrhenat, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit (nach J. u. W. NODDACK 120 g/Liter) auch recht rein gewinnen lässt und bei der Reduktion ein schwarzes, von Verunreinigungen freies Pulver liefert. Die Darstellung des Salzes geschieht am einfachsten durch Lösen von Rheniumoxyden, Sulfiden, oder von auf andere Weise hergestelltem Rheniummetall in Salpetersäure, Eindampfen und Übergießen mit Ammoniak.

e) Die Ausfällung des Rheniums aus Lösungen

Der nach verschiedenen Richtungen hin zutage tretende Halbedelmetallcharakter des Rheniums¹⁾ ließ erwarten, daß das Rhenium sich möglicherweise aus Lösungen unmittelbar als Metall durch Elek-

¹⁾ Vgl. S. 152.

tolyse oder andere besonders starke Reduktionsmittel ausfällen lassen würde.

In der Tat gelang es, das Rhenium auf elektrischem Wege aus Lösungen seiner Salze oder Schmelzen abzuscheiden, wenn auch in sehr geringer Menge. In neutralen oder mäßig mit Salpeter- oder Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Überrheniumsäure, von Kalium-, Ammonium- oder Natriumperrhenat glückte die Abscheidung des Rheniums bei einer Stromdichte von Hundertstel bis Zehntel Amp/cm². Die Form des stets an der Kathode sich niederschlagenden Metalls war ähnlich wie diejenige der Metalle der Platingruppe im allgemeinen, d. h. es bildete sich vorzugsweise ein schwarzer Mohr, der nach Röntgenaufnahmen Herrn Dr. K. BECKER's aus äußerst hochdispersem Metall bestand. Wurde dieser im Stickstoff bei 1000° C geglättet, so nahm er eine auch im Röntgenbild deutlich hervortretende, für Rhenium charakteristische kristallinische Struktur an. Unter gewissen Bedingungen bildete sich die kristallinische Form in Gestalt eines metallisch grau schimmernden Überzuges auch unmittelbar, besonders an Blechrändern und Drähten, also Stellen mit stark gekrümmten Oberflächen. Aus einer mit Schwefelsäure (5 Vol.-%) angesäuerten 1%igen KReO₄-Lösung wurden beispielsweise bei einer Stromdichte von etwa 0,025 Amp/cm² in 43 Stunden 0,0232 g Rhenium niedergeschlagen. Bei Stromdichten der Größenordnung von 0,1 Amp/cm² bildeten sich bleibaumartige Gebilde an der Kathode, welche aber durch ihre teilweise braune Färbung auf das Vorhandensein von niederen Rheniumoxyden hindeuteten. Aus geschmolzenem Kaliumperrhenat schied sich das Rhenium leicht als schwarzer Niederschlag auch bei größeren Stromdichten, als bei Lösungen angewendet, nieder, aber es löste sich durch Nebelbildung wieder schnell auf.

Auf rein chemischem Wege wurde die Ausfällung des Rheniums aus Lösungen mit zwei Reduktionsmitteln besonders versucht: mit Ameisensäure und Hydrazinhydrochlorid. Auf die Reduktionswirkungen dieser Verbindungen in Rheniumsalzlösungen haben J. und W. NODDACK¹⁾ bereits hingewiesen. Auch F. KRAUS und H. STEINFELD²⁾ haben kürzlich einige Beobachtungen über das Fällungsprodukt mit Hydrazin mitgeteilt. Setzt man zu Rheniumsalzlösungen Hydrazinhydrochlorid hinzu, so tritt zunächst keine sichtbare Reaktion ein. Dampft man die Lösung jedoch auf ein kleineres Volumen ein, so fällt von einer bestimmten Konzentration an unter lebhafter Reak-

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 18.

²⁾ F. KRAUS u. H. STEINFELD, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 385.

tion ein tief schwarzer, sehr feinkörniger Niederschlag aus, der teilweise auch kolloidal gelöst bleibt. Er lässt sich nur mit Hilfe von Membranfiltern abfiltrieren. Nach den bisherigen Prüfungen scheint der Niederschlag ähnlich wie der bei den gleichen Fällungsreaktionen aus Osmiumsalzen entstehende, aus einem Gemisch von Metall und einem niederen Oxyd des Rheniums (ReO_2) bzw. einem Hydrat desselben, gleichwie das $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zu bestehen; denn beim Nachreduzieren in Wasserstoff ergab sich eine nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme. Das so erhaltene Metall ist außerordentlich feinkörnig.

Beim Eindampfen von Rheniumsalzlösungen mit Ameisensäure führte die Reduktion nicht bis zur Ausfällung eines schwarzen metallischen Niederschlages. Das ursprünglich weiße Salz färbte sich nur beim Trockenwerden intensiv blau (Bildung niederen Oxyds?). Andere Reduktionsmittel, wie SnCl_2 , H_2SO_3 , HJ , HCHO blieben zwar nicht ohne Einwirkung, deren nähere Beschreibung an dieser Stelle bedeutungslos ist, lieferten aber kein Metall.

8. Die Niederschlagung von metallischem Rhenium aus der Gasphase

Von K. MOERS

Über die Herstellung von Rheniumaufwachsdrähten berichtete W. NODDACK anlässlich des Prager Physikertages 1929¹⁾. Nach den Ausführungen des Vortragenden wird ein Platin- oder Wolframdraht im Dampf von Rheniumhalogenverbindungen, insbesondere ReCl_7 bzw. ReCl_8 durch Strom auf eine zwischen 100° und 1600°C liegende Temperatur erhitzt, während gleichzeitig durch Wirken einer Pumpe der Druck im Reaktionsgefäß niedrig gehalten wird. Durch Dissoziation der Halogenverbindung schlägt sich das Rhenium auf dem erhitzen Draht in bekannter Weise als Überzug nieder.

Wir haben nach diesem Verfahren mit geringen Abänderungen eine große Zahl von Aufwachsdrähten hergestellt.

Ein Strom von trockenem Chlor oder besser Chlor mit Stickstoff wird über Rheniumpulver geleitet, welches in einem mit einem Gebläse oder elektrisch auf 500° bis 1000°C erhitzten Quarzrohr untergebracht ist. Das entstehende Gemisch von Rheniumchloriden und überschüssigem Chlor gelangt in das eigentliche Aufwachsgefäß aus Jenaer Glas, wo es durch Abkühlen des letzteren auf etwa -80°C größtenteils kondensiert wird. Die restlichen Anteile der Chloride werden teils in einer ebenso gekühlten Waschflasche mit dem Chlor

¹⁾ W. NODDACK, Metallw. 8 (1929), 964; Metallbörse 20 (1930), 621.

zusammen kondensiert, teils werden sie von der angeschlossenen Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen bzw. zersetzt. In den Abzug entweicht freies Chlor (und Stickstoff), soweit es nicht mitkondensiert wurde.

Ebenso wie mit Sauerstoff bildet das Rhenium mit dem Chlor eine größere Anzahl von Verbindungen in verschiedenen Wertigkeitsstufen. Die höchsten Chloride, ReCl_7 , besonders ReCl_8 (nach J. und W. NODDACK), scheinen bis zu sehr tiefen Temperaturen herab gasförmig zu sein und sind daher sehr schwer zu kondensieren. Es sind grüne bis farblose Gase. Das am leichtesten sich bildende, bei Zimmertemperatur feste Chlorid scheint das Hexachlorid (ReCl_6) zu sein. Es zeigt rötlichbraune Farbe. Beim Chlorieren entsteht immer ein Gemisch von fast sämtlichen Chloriden.

Läßt man den Wolframfaden beim Aufwachsen auf Temperaturen von 1000° bis 1600° gelangen, so ist die Aufwachung nicht sehr

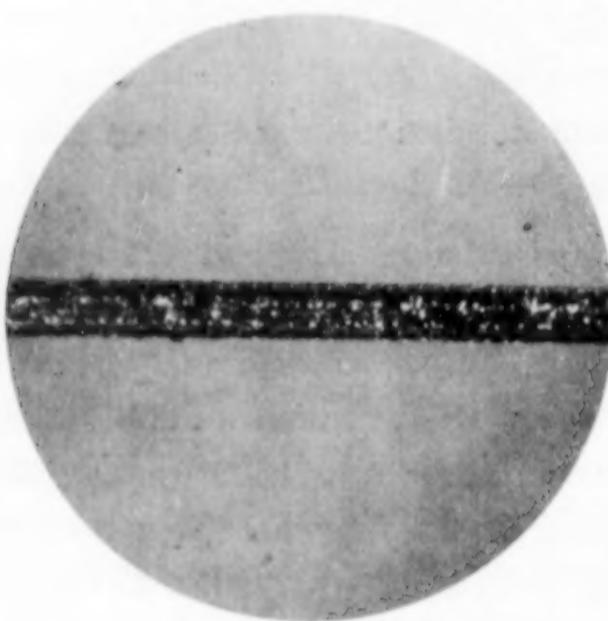


Fig. 6. Rheniumaufwachsdraht
Aufsichtsaufnahme. Vergr. = 20mal

dicht. Wird dagegen der Draht von vornherein auf Temperaturen von 1800° und darüber erhitzt, so schlägt sich das Rhenium in völlig zusammenhängender dichter Schicht als metallisch glänzender Überzug nieder. Wird als Unterlage ein Einkristallfaden aus Wolfram benutzt, so wächst auch das Rhenium, aber nur bei sehr hohen Fadentemperaturen, unbeschadet seines anderen Kristallsystems (Re hexagonal, W kubisch) als Einkristall auf (vgl. Fig. 6). Der

äußerlich wie ein Einkristall mit Kanten und Flächen aussehende Überzug stellt eine Art Schuppenwachstum dar. Eine solche Aufwachung ist richtiger als Pseudoeinkristall zu bezeichnen. Ob Einkristall, ob Polykristall, in jedem Falle ist der Aufwachsdraht außerordentlich weich und duktil wie Kupfer.¹⁾

Eine größere Zahl von Aufwachsdrähten sind in der beschriebenen Weise hergestellt worden. Als Seele wurden Wolframdrähte von meist 0,03 mm, in Ausnahmefällen auch 0,011 mm verwendet. Wir ließen sie meist bis auf einen Durchmesser von etwa 0,2 bis 0,3 mm aufwachsen. Die Überzüge bestanden normalerweise aus reinem

¹⁾ Vgl. S. 132.

Rhenium ohne irgendwelche Verunreinigungen. Mitunter jedoch enthielten sie geringe Mengen von Molybdän.¹⁾ Dieses stammte von den Elektroden, wie wir uns überzeugen konnten. Wurden die Elektrodenenden sehr heiß, so reagierte das bei der Dissoziation der Rheniumchloriddämpfe gebildete freie Chlor mit diesen unter Bildung von Molybdänchloriddampf, der dann seinerseits wieder sich am glühenden Faden unter Metallabscheidung zersetzte, so daß ein Materialtransport von den Elektroden zum Draht zustande kam. Durch Anwendung sehr dicker, kühl bleibender Elektroden — man könnte natürlich auch Rheniumelektrodenenden benutzen — ließ sich diese Nebenreaktion vermeiden.

Eine Legierungsbildung zwischen der Rheniumschicht und dem als Träger verwendeten Wolfram findet während des Aufwachspro-

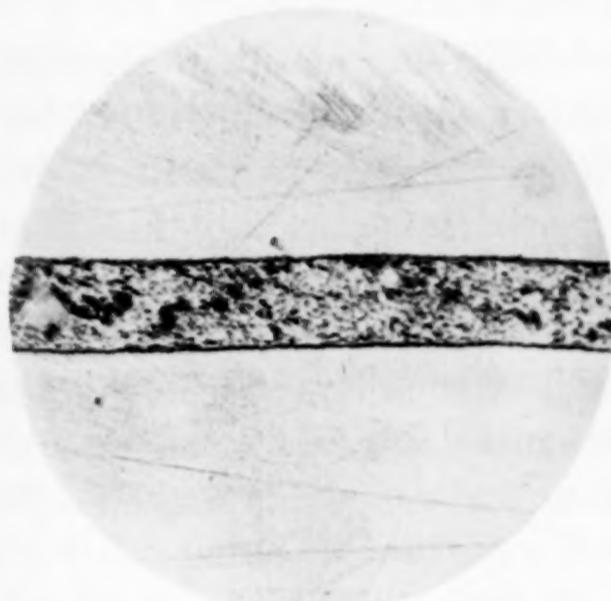


Fig. 7. Rheniumaufwachsdraht Längsschliff. Vergr. = 250 mal

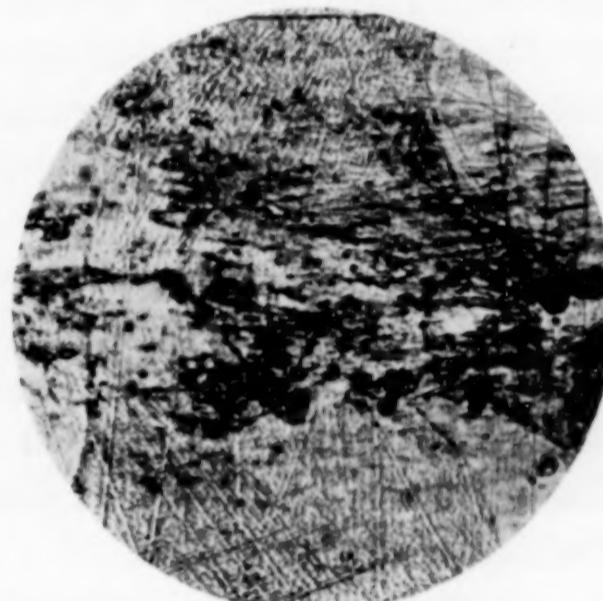


Fig. 8. Rheniumaufwachsdraht 100 Stdn. gebrannt. Längsschliff Vergr. = 350 mal

zesses nicht statt, wie man sich an Hand des Schliffbildes (vgl. Fig. 7) überzeugen kann. Auch nach 1 stündigem Glühen der Fäden im Vakuum ist noch keine Legierungsbildung zu beobachten. Nach längerem Glühen tritt sie allmählich unter Herabsetzung des Schmelzpunktes ein (vgl. Fig. 8, in welcher die ursprüngliche Lage der Wolframseele nur noch durch ein kleinkristallines Gefüge erkennbar ist).²⁾

Außer Wolfram wurden auch Nickel, Platin, Molybdän und Tantal als Träger für die Bewachsung untersucht. Nickel legiert sich bereits während des Aufwachsprozesses, der nahe dem Schmelzpunkt dieses

¹⁾ Vgl. S. 133.

²⁾ Vgl. Fußnote S. 137.

Metalls vorgenommen werden mußte, dagegen Platin, Molybdän und Tantal nicht. Wurden die bewachsenen Drähte bis zum Durchbrennen erhitzt, so trat Legierung in jedem Fall ein.

Die Ausbeute an niedergeschlagenem Rhenium ist beim Arbeiten nach der beschriebenen Methode recht gering. Sie beträgt nur 10 bis 20%. Die größten Verluste treten beim Auspumpen des Gefäßes ein, wobei das Entweichen eines Teils der schwer kondensierbaren höheren Chloride nicht zu vermeiden ist. Durch Auffangen in mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßen, sowie in verdünnter Schwefelsäure, läßt sich der größere Teil dieser Chloride wiedergewinnen. Ein anderer Teil des Rheniums bleibt an den Gefäßwandungen entweder in Gestalt schwer verdampfbarer niederer Chloride, vielleicht auch als Oxyd oder Metall haften und kann mit verdünnter Salpetersäure oder Alkohol, auch Salzsäure, entfernt und so wiedergewonnen werden.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Aufwachslungen auch bei unvermindertem Druck in strömendem Stickstoff vorgenommen werden können, dem einige Prozente Wasserstoff beigemengt sind. Der Prozeß gestaltet sich einfacher, weil kein Auspumpen und die damit verbundenen Nebenbehandlungen erforderlich sind. Es gelang, auf diesem Wege ebenso gute Aufwachslungen zu erzielen wie nach der Vakuummethode. Ein Stickstoffgehalt in dem niedergeschlagenen Metall ließ sich analytisch nicht nachweisen. Nitride, die bei hohen Temperaturen beständig sind, scheint das Rhenium nicht zu bilden.

An Stelle der Rheniumchloride können auch Rheniumbromide verwendet werden, welche sich aber weniger leicht gewinnen lassen als die Chloride.

Zu einem Erfolg führte nur noch die Aufwachsmethode über die Rheniumperoxyde. Diese wurden in bekannter Weise¹⁾ durch Überleiten von trockenem Sauerstoff über erhitztes Rheniumpulver hergestellt und in einem Quarzrohr aufgefangen. In dem durch schwaches Erhitzen erzeugten Dampf der Peroxyde ließ sich unter Mithilfe eines Stickstoff-Wasserstoffgemisches eine Abscheidung von Metall an einem glühenden Wolframdraht leicht erreichen. Die Form des Niederschlages war bisher indessen noch wenig günstig.

9. Die Stabilität des Rheniums gegenüber oxydierend wirkenden Gasen

Von K. MOERS

Die Nachbarschaft der Platinmetalle, speziell des Osmiums, im periodischen System, ließ die Frage auftreten, ob sich das Rhenium

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.

bezüglich seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydierenden Gasen oder Dämpfen bei hohen Temperaturen ähnlich stabil verhält wie Osmium.

Zur Prüfung dieser Frage wurden Rheniumaufwachsdrähte bei verschiedenen Temperaturen in Luft, einem Luft-Stickstoffgemisch, feuchtem Wasserstoff, feuchtem Stickstoff, kohlendioxydhaltigem Wasserstoff und kohlendioxydhaltigem Stickstoff gemessene Zeiten unter Kontrolle mit Volt- und Amperemeter geglüht. Da uns zunächst eine qualitative Prüfung genügte, nahmen wir zum Vergleich dieselben Versuche an Wolframdrähten von gleichem Durchmesser in gleicher Versuchsanordnung vor. Wir erhielten so nach dieser immerhin rohen Methode ein relatives Maß gegenüber Wolfram. Im einzelnen wurden die Prüfungen so durchgeführt, daß die Drähte vom Durchmesser etwa 0,25 mm in Bügelform einige Minuten (1 bis 3) unter Konstanthalten des Vorschaltwiderstandes durch Strom in den betreffenden Gasen erhitzt wurden und die Zeit bis zum ersten Ansteigen des dem Draht parallel geschalteten Voltmeters mit der Stoppuhr gemessen wurde.

Beim Erhitzen an der Luft erfolgte der Beginn der Abtragung beim Wolfram und Rhenium ungefähr bei der gleichen Temperatur (etwa 1000° C).¹⁾ Wurde die Luft durch ein gleiches Volumen Stickstoff verdünnt, so daß der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches etwa 10% betrug, so erhöhte sich die Temperatur des beginnenden Angriffs durch den Sauerstoff auf etwa 1600° C. In beiden Fällen aber benötigte der Rheniumdraht bis zum Durchbrennen etwa das Doppelte bis Dreifache an Zeit gegenüber dem Wolfram.

Die Angreifbarkeit des Rheniums durch Wasserdampf und Kohlendioxyd wurde in der Weise geprüft, daß das betreffende Spülgas, Wasserstoff oder Stickstoff bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt wurde bzw. dem Spülgase 15% Kohlendioxyd beigemischt wurden. In Wasserstoff mit geringem Wasserdampfpartialdruck erwiesen sich die Rheniumdrähte, abweichend von dem Verhalten des Wolframs, bis zu den höchsten Temperaturen stabil. In feuchtem Stickstoff dagegen fand bereits von etwa 1900° C ab ein Angriff des Rheniumdrahtes durch den Wasserdampf statt, der dann langsam zum Durchbrennen führte. Die beim Rheniumdraht benötigte Zeitdauer war wieder etwa dreimal so lang als die des Wolframdrahtes bei

¹⁾ Die im folgenden angegebenen Temperaturen sind schwarze Temperaturen und wurden visuell geschätzt. Die Beobachtungen bis zum Beginn der Abtragung beziehen sich auf eine Maximaldauer von 3 Minuten.

gleicher Temperatur. Die Anwendung von Kohlendioxyd statt Wasserdampf zeigte qualitativ kaum Unterschiede gegenüber dem letzteren.

Wurde der Rheniumdraht dagegen erst in feuchtem Wasserstoff bei etwa 2000° C vorgeglüht und anschließend in feuchtem Stickstoff gebrannt, so trat selbst bei etwa 2300° C noch kein Angriff des Drahtes ein. Erst oberhalb etwa 2500° C trat nach längerer Einwirkung sehr langsam eine Abtragung in Erscheinung, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei dieser Temperatur schon reine Verdampfungsvorgänge mitspielen können. Dieses auffällige Verhalten des Rheniums deutet darauf hin, daß das Metall durch Glühbehandlung in feuchtem Wasserstoff gegen Wasserdampf passiv gemacht werden kann. Eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Rheniumdrähte gegen Luftsauerstoff durch Vorglühen in feuchtem Wasserstoff konnte nicht festgestellt werden.

Die gefundenen Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß das Rhenium gegen oxydierend wirkende Gase sich deutlich widerstandsfähiger verhält als das Wolfram. In bezug auf den Edelmetallcharakter steht also das Rhenium zwischen dem Wolfram und Osmium.

Eine Messung der EMK einer Rheniumelektrode gegen eine Normalkalomelektrode, wobei als Elektrolyt doppelt normale Schwefelsäure verwendet wurde, ergab nach Messungen von C. AGTE den Wert von +0,60 Volt, womit das Rhenium in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Thallium einzureihen ist. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den hier beschriebenen Stabilitätseigenschaften des Metalls gegenüber oxydierend wirkenden Gasen.

10. Der analytische Nachweis des Rheniums sowie einige chemische Reaktionen des Metalls

Von G. HEYNE und K. MOERS

Die Abtrennung des Rheniums bei der Aufarbeitung der Roherze sowie das analytische Verhalten dieses Elements ist von J. und W. NODDACK¹⁾ bereits eingehend untersucht worden. Einige im Verlauf unserer Arbeiten gefundene Reaktionen sollen als Ergänzung jener kurz mitgeteilt werden.

Einen nicht sehr charakteristischen, aber doch brauchbaren analytischen Nachweis des Rheniums liefert die Flammenfärbungsprobe. Rhenium färbt die Bunsenflamme fahlgrün. Die Farbe ist verschieden von Molybdän (gelbgrün) und Bor (moosgrün). Im Gegensatz zum Barium tritt bei Anwesenheit von Rhenium die Färbung sofort auf und verfliegt schnell.

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 353.

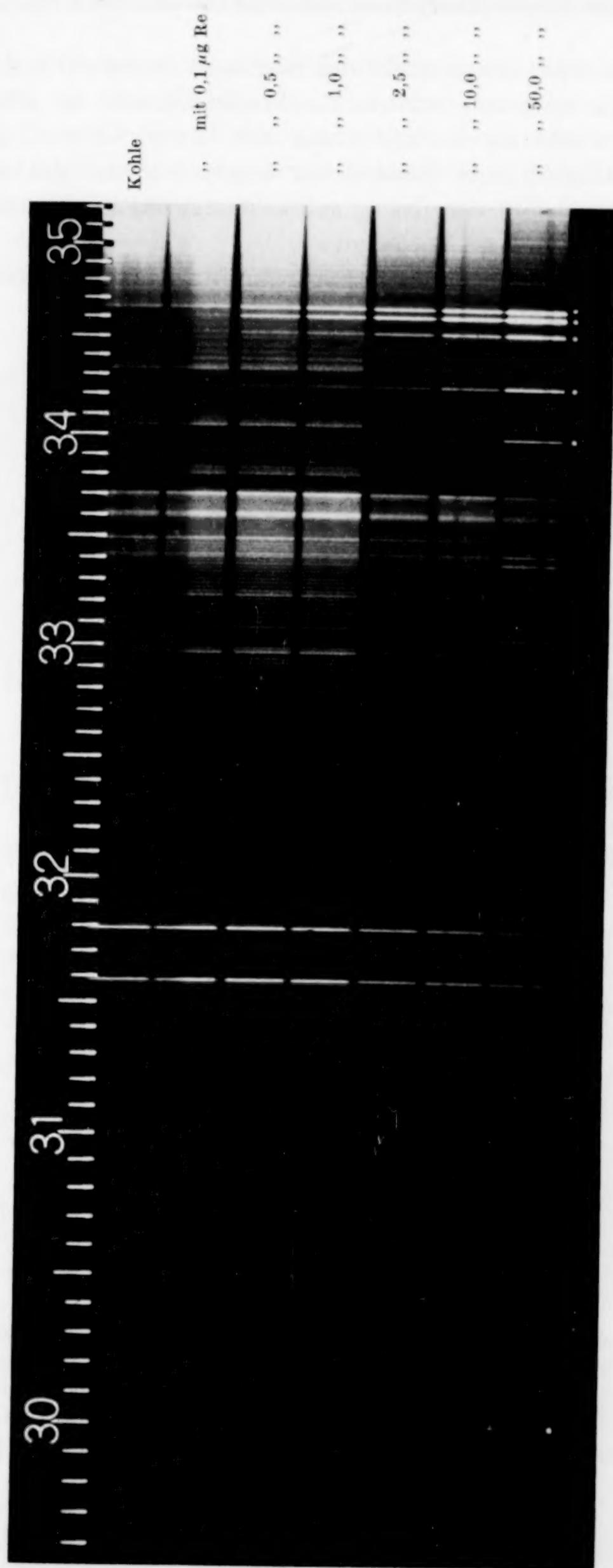


Fig. 9. Letzte Linien des Rheniums im charakteristischen Teile des Ultravioletts

Über die Spektrographie des Rheniums ist bereits auf S. 181 bis 182 einiges mitgeteilt worden. Die Empfindlichkeit des Rheniumnachweises wurde durch Feststellung der letzten Linien¹⁾ geprüft. Auf Spektralkohle vom Durchmesser 5 mm wurden $0,02 \text{ cm}^3$ abgestufter Überrheniumsäurelösung gebracht und das Funkenspektrum aufgenommen.

Mit der von uns benutzten Apparatur waren noch zu erkennen die Linien (vgl. Fig. 9).

Tabelle 7

Wellenlänge in Å	Bei μg Re
a) im Ultraviolet:	
2215	2,5
2276,5	1
2880	1
3000	0,5
3400	1
3425	0,5
3452	0,5
3462	0,5
3465	Verschwindet in einer Kohlelinie
b) im sichtbaren Gebiet:	
4900	1
5290	1

Die Empfindlichkeit des Rheniums für den spektrographischen Nachweis ist hiernach von mittlerer Stärke.

Außer den von J. und W. NODDACK angegebenen Makroreaktionen zur Identifizierung des Rheniums (Ausfällung der Perrhenate des Kaliums, des Silbers, des Bariums) sind noch die Fällungsreaktionen der Überrheniumsäure mit einwertigem Quecksilber und Thallium erwähnenswert. Die beiden Metalle ergeben in nicht zu starker Verdünnung in einer nur 0,1%igen schwach sauren KReO_4 -Lösung einen weißen kristallinen Niederschlag, übertreffen also das Kaliumsalz noch an Schwerlöslichkeit. Mit 0,5%iger KReO_4 -Lösung bewirken unter einer größeren Anzahl geprüfter organischer Basen Brucin und Veratrin kristalline Ausscheidungen. Auch die braunen und grünen Färbungen, welche Rheniumsalze in konz. schwefelsaurer Lösung mit Hydrochinon ergeben, können als Nachweis benutzt werden.

¹⁾ Vgl. J. NODDACK, welcher das Triplet 3640 Å bis zu Konzentrationen von 10^{-7} verfolgen konnte. Z. Elektrochem. **34** (1928), 629. Wir dagegen fanden bei 3640 Å nur eine Linie, welche bereits bei einer Menge von 10^{-5} g verschwand. Als besonders charakteristisch bezeichnete Herr Dr. W. NODDACK neuerdings die bei 3470 Å auftretende Linie (Vortrag in der D. Chem. Ges., Januar 1931).

Von Mikroreaktionen zum Nachweis des Rheniums, welche angesichts der Kostbarkeit des Materials sehr erwünscht sind, erscheinen besonders zwei recht brauchbar: der farblose kristallinische Niederschlag des Cäsiumperrhenats und die Fällung blauer Nadeln durch Methylenblau. Das Cäsiumperrhenat fällt in schwach oder mäßig stark sauren Perrhenatlösungen in Form charakteristischer Kristälchen aus. Bei geringer Konzentration der Perrhenationen

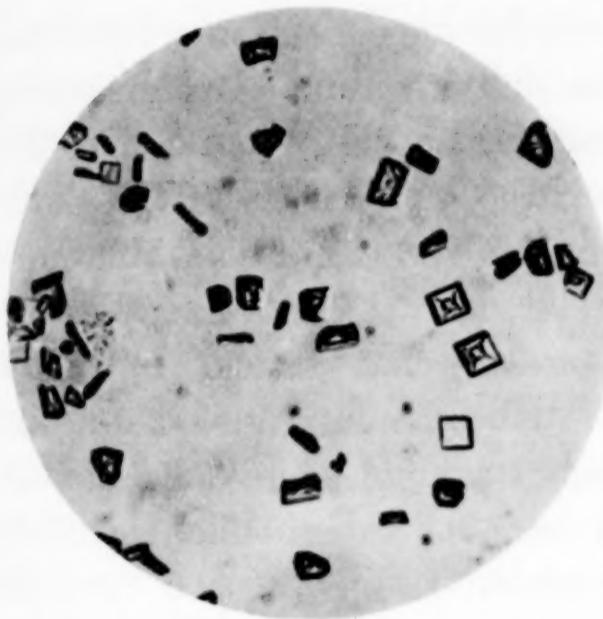


Fig. 10 Cäsiumperrhenat
Langsam gefällt. Vergr. 100 mal

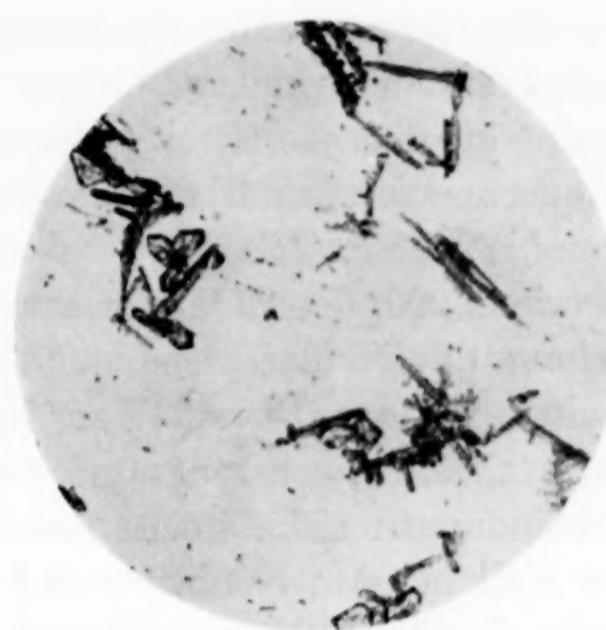


Fig. 11
Schnell gefällt. Vergr. 100 mal

und entsprechend langsam Fällung entstehen oktaederähnliche Kristallkörper (etwa $30\ \mu$) von allseitig nahezu gleicher Ausdehnung (vgl. Fig. 10) bei größeren Konzentrationen Nadeln oder Dendriten (vgl. Fig. 11). Durch Zusatz von $KMnO_4$ -Lösung vor der Fällung gelingt es, die Cäsiumperrhenatkristalle violett anzufärben. — Durch Methylenblaulösung werden aus Perrhenatlösungen blaue Nadeln von etwa $20-30\ \mu$ Länge gefällt, die vielfach zu Büscheln zusammengewachsen sind. Durch Zusatz von Ammoniumsalzen wird die Fällung etwas verzögert. Es entstehen dann oft größere Kristalle, Zusammenballungen und Tafeln, auch violette Flecken erscheinen zuweilen (vgl. Fig. 12).

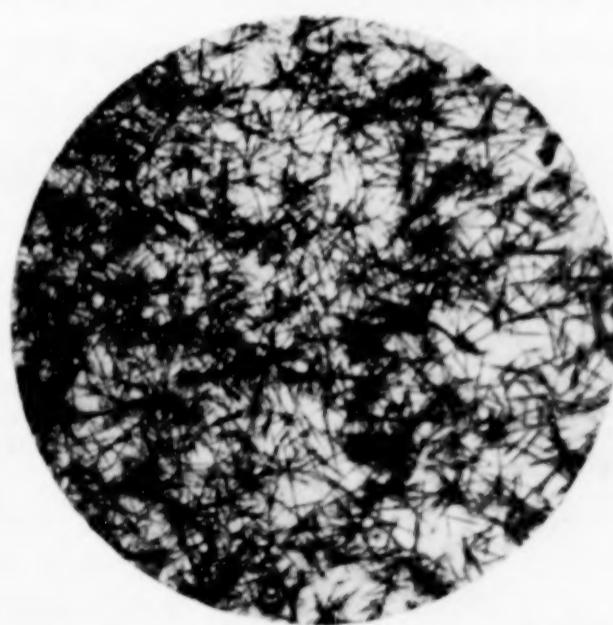


Fig. 12. Methylenblauperrhenat
Vergr. 75 mal

Zur quantitativen Ausfällung des Rheniums ist das Sulfid nicht geeignet, wie bereits oben erwähnt.¹⁾ Auch die Überführung in ein definiertes Sulfid scheint auf einfachem Wege nicht möglich. Die Fällung des Rheniums als Silberperrhenat ist ebenfalls nicht brauchbar, da es noch zu leicht löslich ist. Die übrigen Fällungsreaktionen, welche zur Identifizierung dienen, erscheinen geeigneter. Von uns wurde die Fällung mit Methylenblau versucht. Sie gelang quantitativ bisher nur in Abwesenheit von Mineralsäuren und deren Salzen.²⁾

Eine günstige Bestimmungsform für das Rhenium scheint das Ammoniumperrhenat zu bieten. Liegt das Rhenium als Metall vor, so dampft man dieses mit Salpetersäure ab, übergießt den Rückstand mit Ammoniak und dampft wieder ein. Das gebildete NH_4ReO_4 kann man bis 200°C an der Luft erhitzen, ohne daß es an Gewicht abnimmt. Oberhalb 200°C verflüchtigt bzw. zersetzt sich das Salz. Eine Wiederholung des Eindampfens mit Salpetersäure hat keinen Gewichtsverlust für das Rhenium zur Folge. Überrheniumsäure kann mit Salpetersäure, auch Flußsäure, abgeraucht werden, ohne daß flüchtige Verbindungen sich bilden. Letzteres ist aber in erheblichem Maße der Fall bei Anwesenheit von Salzsäure. Es bilden sich offenbar leicht flüchtige Rheniumchloride. Dampft man indessen das Kaliumperrhenat mit Salzsäure ein, so findet auch nach häufigem Abrauchen keine Gewichtsabnahme des Rheniums statt. Auch beim Erhitzen im Salzsäuregasstrom ist keine Gewichtsveränderung beobachtet worden.

Zum Schluß seien noch einige Reaktionen des freien Metalls mitgeteilt. Rhenium löst sich leicht in Salpetersäure, langsamer in konz. Schwefelsäure (viertel- bis halbstündiges Kochen erforderlich!), praktisch nicht in Flußsäure (5 stündiges Erhitzen in konz. HF auf dem Wasserbade ergab eine Gewichtsabnahme von etwa 4%), und Salzsäure (5 stündiges Erhitzen in konz. HCl auf dem Wasserbade ergab eine Gewichtsabnahme von etwa 1,5%). Die salpetersaure Lösung enthält das Rhenium als Überrheniumsäure, die schwefelsaure Lösung wahrscheinlich auch.

Die Angreifbarkeit des Metalls durch Sauerstoff³⁾ und Halogene⁴⁾ ist bereits beschrieben worden. Mit Stickstoff bildet Rhenium kein

¹⁾ Dieser Befund ist bereits überholt, vgl. S. 143, Fußnote.

²⁾ Neuerdings haben W. GEILMANN u. A. VOIGT (Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311) und W. GEILMANN u. F. WEIBKE (Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 289) in dem Nitron ein günstiges Fällungsmittel gefunden.

³⁾ Vgl. S. 150ff.

⁴⁾ Vgl. S. 147ff.

hochschmelzendes Nitrid, mit Kohlenstoff auch kein bei hohen Temperaturen beständiges Carbid¹⁾), wie sich durch Sinterversuche an Rheniumkohlemischungen mit Schmelzpunktskontrolle, sowie durch Glühen von Rheniumaufwachsdrähten in Kohlenwasserstoffatmosphäre bei niederen und hohen Temperaturen durch Ausbleiben von Widerstandsänderungen während des Glühens feststellen ließ. Eine geringe Veränderung des Rheniums tritt aber doch dabei insofern auf, als die Aufwachsdrähte sich etwas spröde zeigten (ähnlich wie die Platinmetalle durch Kohlenstoffaufnahme). Es ist daher nicht gänzlich ausgeschlossen, daß intermediär sich ein Carbid bei mäßig hohen Temperaturen bildet. Die Schmelzknoten des Sinterstabes hingegen waren so duktil wie reines Metall. Auch die Röntgenuntersuchung lieferte weder beim Sinterstab noch beim Aufwachsdraht Anhaltpunkte, daß sich ein Carbid gebildet hatte. Auch Rheniumcarbonylverbindungen scheinen nicht zu existieren, da beim Überleiten von reinem Kohlenoxyd über fein verteiltes Rheniummetall weder bei tiefen, noch bis zu 1000° C erhöhten Temperaturen sich im Kondensationsgefäß trotz Kühlung mit flüssiger Luft ein Kondensat bildete.²⁾ Mit dem Bor scheint Rhenium eine Legierung bilden zu können, da Aufwachsdrähte, auf denen aus Bortribromid eine Schicht Bor niedergeschlagen war, im Schliff eine Legierungsschicht erkennen ließen. Von Quecksilber wird Rhenium nicht angegriffen, denn weder durch dreiviertelstündiges Erhitzen von Rheniumpulver unter Quecksilber bei 300° in reduzierender Atmosphäre ließ sich eine Veränderung des Rheniums und des Quecksilbers feststellen, noch konnte auf elektrolytischem Wege aus Rheniumsalzlösungen an einer Quecksilberkathode ein Amalgam erhalten werden.

Zusammenfassung

Das physikalische und chemische Verhalten des Rheniums entspricht im wesentlichen den Erwartungen, die man entsprechend seiner Stellung im periodischen System hegen konnte. Auf die in seinem chemischen Charakter ausgeprägte Homologie des Elements mit dem Mangan, die mehrfach hervortretenden Anklänge an das Wolfram einerseits, an das Osmium andererseits haben J. u. W. NODDACK bereits in ihren Mitteilungen aufmerksam gemacht. Es bleibt nur noch übrig, darauf hinzuweisen, daß auch bezüglich der metalli-

¹⁾ Die Existenz eines Carbides, welches nach H. TROPSCH u. R. KASSLER bestehen soll, erscheint uns noch nicht erwiesen.

²⁾ Vgl. H. TROPSCH u. R. KASSLER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **63** (1930), 2149, welche zu dem gleichen negativen Ergebnis gelangten.

schen Eigenschaften des Rheniums mit denen seiner beiden Nachbarn, die sich nach der Seite des Wolframs noch besonders durch die hohe Lage des Schmelzpunktes, nach der Seite des Osmiums durch seine Halbedelmetalleigenschaften und seine hohe Duktilität äußert, starke Ähnlichkeiten bestehen. Allein der Wert des spez. Widerstandes fällt aus der erwarteten Größenordnung der Konstanten heraus, der aber auch nicht ganz befreudlich erscheint, da Quecksilber und Wismut, welche mit dem Rhenium in der gleichen Horizontalreihe des periodischen Systems stehen, sogar durch noch höhere Werte des spez. Widerstandes ausgezeichnet sind.

Zusammengefaßt seien hier noch einmal die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen aufgeführt, wobei betont werden muß, daß die einzelnen Messungen, mit Ausnahme der Schmelzpunktsbestimmung, nicht den Anspruch erheben können, Präzisionsmessungen zu sein. Die Versuche wurden zum weitaus größten Teile in den ersten Monaten des Jahres 1930 ausgeführt, d. h. zu einer Zeit, als das Gramm Rhenium noch 200 Mark kostete, und mußten daher an relativ geringen Substanzmengen vorgenommen werden. Zur Erzielung größerer Sicherheit in den Ergebnissen hätten weitaus größere Mengen Rhenium, als uns bei den meisten der beschriebenen Versuche zur Verfügung standen, benutzt werden müssen. Im einzelnen wurde gefunden:

1. Der Schmelzpunkt des Rheniums wurde zu $T_w = 3440^\circ \pm 60^\circ$ abs. ermittelt.
2. Der spez. Widerstand des Rheniums bei Zimmertemperatur ergab sich zu $\varrho = 0,21 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm} \pm 15\%$ (viermal größer als Wolfram), der Temperaturkoeffizient $\alpha_{0^\circ}^{100^\circ} = 3,11 \cdot 10^{-3}$. Bei etwa 3000° abs. ist $\varrho_{3000^\circ} = 6,34 \cdot \varrho_{293}$ (Wolfram; $\varrho_{3000^\circ} = 16,8 \cdot \varrho_{293}$), d. h. $\varrho_{\text{Re}} = 1,46 \cdot \varrho_w$.
3. Aus Messungen der Elektronenemission zwischen 1900° und 2700° abs. ergeben sich für die Konstanten der Emissionsgleichung $i = A T^2 \cdot e^{-\frac{b}{T}}$ die Werte $A = 200 \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$ und $b = 59500$, für die Ablösungsarbeit $\varphi = 5,1 \text{ Volt}$. Danach emittiert Rhenium nur $\frac{1}{8} - \frac{1}{4}$ so stark wie Wolfram, bzw. ebenso stark wie Wolfram bei einer $150 - 200^\circ$ niedrigeren Temperatur.
4. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften erfolgte durch Prüfung der Bearbeitbarkeit, Zugfestigkeit und Dehnung. Hochgesintertes Rhenium besitzt eine gewisse Kaltduktilität, es läßt sich warm schmieden, hämmern und walzen: Aufwachsdrähte sind

auch kalt leicht verformbar. Die Zugfestigkeit eines Aufwachsdrahtes ergab sich zu $50,6 \text{ kg/mm}^2$, die Dehnung zu 24% .

5. Kristallstrukturdaten und Dichte wurden in guter Übereinstimmung mit den GOLDSCHMIDT'schen Messungen gefunden.

6. Der Wärmeausdehnungskoeffizient wurde in Richtung der *c*-Achse 2,6 mal größer gefunden, als in einer senkrecht dazu gerichteten Achse. Als numerische Werte ergaben sich $\beta[001] = 12,45 \cdot 10^{-6} \pm 8\%$ und $\beta[100] = 4,67 \cdot 10^{-6} \pm 8\%$.

7. Die Herstellung von Rheniummetall gelingt durch Reduktion des aus sublimiertem Re_2O_7 und Re_2O_8 mit H_2S erhaltenen Sulfids, des gefällten Sulfids, des KReO_4 , der Rheniumoxyde, sowie des $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$. Besonders einfach und ausbeutereich ist die Reduktion des KReO_4 . Durch Elektrolyse lässt sich Rhenium nur in sehr geringen Mengen als kathodischer Überzug gewinnen.

8. Die Abscheidung von Rheniummetall aus der Gasphase durch Zersetzung der Rheniumchloride am glühenden Wolframfaden wird beschrieben und außer der Chloridmethode noch andere Verfahren kurz erläutert.

9. Bei der Prüfung der Stabilität des Rheniums gegenüber oxydierend wirkenden Gasen bei hohen Temperaturen erwies sich das Rhenium nicht unerheblich edler als das Wolfram. Auffallende Passivitätserscheinungen treten beim Glühen von Rheniumdrähten in angefeuchtetem Wasserstoff auf.

10. Der analytische Nachweis des Rheniums kann makrochemisch außer den bekannten Methoden auch durch Fällung des Quecksilber- und Thalliumperrhenats, ferner durch Fällungsreaktionen mit Brucin und Veratrin erfolgen. Mikrochemisch lässt sich das Metall durch die mit KMnO_4 anfärbbaren Kristalle des CsReO_4 und die blauen Nadeln des Methylenblauperrhenats nachweisen. Als beste quantitative Bestimmungsform erscheint das NH_4ReO_4 . Für den spektroskopischen Nachweis wurden die letzten Linien aufgenommen.

Rheniummetall löst sich leicht in HNO_3 , langsam in H_2SO_4 , praktisch nicht in HF und HCl. Die Bildung eines (hochschmelzenden) Carbides, Nitrides sowie von Carbonylverbindungen ließ sich nicht nachweisen. Auch Amalgambildung konnte nicht beobachtet werden.

Die Arbeit wurde im Frühjahr 1930 ausgeführt.

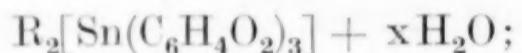
Berlin, Osram-Konzern, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1930.

Über innerkomplexe Brenzcatechinate vierwertiger Elemente

VON ARTHUR ROSENHEIM, BASIA RAIBMANN¹⁾
UND GERHARD SCHENDEL²⁾

Von den innerkomplexen Brenzcatechinaten vierwertiger Metalle sind bisher diejenigen des vierwertigen Zinns durch die Untersuchungen von R. WEINLAND und H. SPERL³⁾ am genauesten bekannt. Sie entsprechen der allgemeinen Formel der Tribrenzcatechinate



die Entdecker selbst nehmen an, daß das Anion drei zweizähliges Brenzcatechinatradikale enthält, die sämtliche sechs Koordinationsstellen des Zinns besetzen. Im Gegensatz hierzu faßt sie H. REIHL⁴⁾, seinen mehrfach veröffentlichten Anschauungen entsprechend⁵⁾ als Diaquotribrenzcatechinatostannate der Formel $R_2[Sn(C_6H_4O_2)_3]^{(H_2O)_2}$ auf, in denen ein Brenzcatechin zwei Koordinationsstellen, die zwei Brenzcatechinreste jedoch, welche die Kationen binden, nur je eine Koordinationsstelle einnehmen. Auf diese Auffassung wird weiter unten zurückzukommen sein.

Die Neigung anderer vierwertiger Elemente zur Bildung innerkomplexer Brenzcatechinate haben zuerst A. ROSENHEIM und O. SORGE⁶⁾ studiert. Durch Lösen frisch gefällter Titansäure in alkalischen Brenzcatechinlösungen erhielten sie die gut kristallisierten Ammonium- und Kaliumbrenzcatechinatotitanate, die, analog den Stannaten zusammengesetzt, der Formel $R_2[Ti(C_6H_4O_2)_3] \cdot xH_2O$ entsprachen. Die beiden Salze wurden als 1-Hydrate isoliert. Im Anschluß an diesen Befund konnten sie dann Tribrenzcatechinsilikate, nämlich ein Ammonium- und ein Pyridiniumsalz der allgemeinen

¹⁾ BASIA RAIBMANN, Innerkomplexe Salze des Brenzcatechins mit vierwertigen Elementen. Diss. Berlin 1930.

²⁾ GERHARD SCHENDEL, Über innerkomplexe Titanate und Verbindungen des vierwertigen Titans mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen. Diss. Berlin 1927.

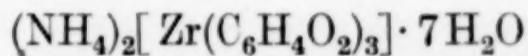
³⁾ R. WEINLAND u. H. SPERL, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1925), 81.

⁴⁾ H. REIHL, Private Mitteilung aus dem Jahre 1926.

⁵⁾ H. REIHL, Ber. **58** (1925), 12; Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 218.

⁶⁾ A. ROSENHEIM u. O. SORGE, Ber. **53** (1920), 932.

Formel $R_2[Si(C_6H_4O_2)_3]$ isolieren, die aus alkoholischen Lösungen des Einwirkungsproduktes von 1 Mol $SiCl_4$ auf 3 Mol Brenzcatechin erhalten wurden. Das Ammoniumsalz kristallisierte in sechsseitigen, weißen Täfelchen, das Pyridiniumsalz in hellgelben, prismatischen Kristallen. Ferner erhielten sie bei vorläufigen Versuchen über die Einwirkung ammoniakalischer Brenzcatechinlösungen auf Zirkoniumoxychloridlösungen und Thoriumnitratlösungen gut kristallisierte Produkte, die sie auf Grund von Zirkonium- bzw. Thorium- sowie Ammoniakbestimmungen ebenfalls als normale Tribrenzcatechinate der Zusammensetzungen



bzw.



ansprachen.

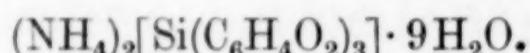
Diese vorläufigen Befunde bedurften jedoch noch der gründlichen Nachprüfung und Vervollständigung, besonders angesichts der einander widersprechenden Auffassungen über die Struktur derartiger Verbindungen; sie zeigte, daß manche Verbindungsreihen wesentlich komplizierter zusammengesetzt sind, als es zunächst den Anschein hatte.

I. Tribrenzcatechinatosilicate

(SCHENDEL, RAIBMANN)

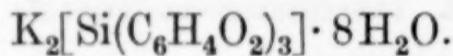
ROSENHEIM und SORGE ließen, wie oben erwähnt, eine ätherische Lösung von 1 Mol $SiCl_4$ auf 3 Mol Brenzcatechin auf dem siedenden Wasserbade einwirken, um dabei analoge Verbindungen darzustellen, wie sie bei der Einwirkung der verschiedensten Metallchloride, z. B. von $SbCl_5$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ usw., auf Phenole vielfach erhalten waren. Es trat dabei starke Salzsäureentwicklung auf, nach deren Beendigung in der ätherischen Lösung ein Bodensatz doppelbrechender Kristalle hinterblieb, die wahrscheinlich ein Tribrenzcatechinsiliciumchlorid vorstellten, jedoch an der Luft unter Abgabe von Salzsäure zu schnell zerflossen, als daß sie einwandfrei analysiert werden konnten. Aus der konzentriert alkoholischen Lösung dieser Kristalle fiel bei Zusatz von alkoholischem Ammoniak als weißes Kristallpulver das wasserfreie Ammoniumsalz $(NH_4)_2[Si(C_6H_4O_2)_3]$ aus. Dasselbe ist in Wasser unzersetzt löslich und enthält das Si stark komplex gebunden. Es zeigte sich demgemäß, daß man zur Darstellung dieses Salzes nicht vom Siliciumtetrachlorid ausgehen mußte, sondern daß man es direkt erhält, wenn man eine ammoniakalische Brenzcatechinlösung in der Siedehitze mit frisch gefällter Kieselsäure absättigt. Die Kieselsäure wurde in einfachster Weise durch Fällung einer vorher mit Salzsäure

angesäuerten Natriumwasserglaslösung durch Ammoniak in der Siedehitze, Abnutschen und Auswaschen mit heißem Wasser gewonnen. Bei der Absättigung der siedenden ammoniakalischen Brenzcatechinchlösung wurde zur Verhinderung der Luftoxydation Stickstoff eingeleitet. Nach ungefähr einstündigem Kochen, während dessen die Lösung stets ammoniakalisch gehalten wurde, wurde dieselbe von der überschüssigen Kieselsäure abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeengt. Das ziemlich schwer lösliche Salz schied sich dabei in mikroskopischen farblosen Tafeln ab; es wurde abgesaugt und nach Trocknen auf Ton analysiert.¹⁾ Die Analyse führte zu der Formel:



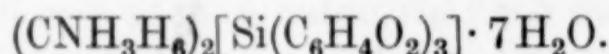
	Berechnet:	Gefunden:
NH ₄ :	6,55 %	6,70; 6,59 %
Si:	5,14	5,14; 5,20
C:	39,25	38,80; 38,68

Das entsprechende Kaliumsalz wurde durch Absättigung einer wäßrigen Lösung von 3 Mol Brenzcatechin und 2 Mol KOH mit frisch gefällter SiO₂ erhalten und kristallisierte, wesentlich löslicher als das Ammoniumsalz, erst aus der stark eingeengten Lösung in mikroskopischen Tafeln.



	Berechnet:	Gefunden:
K:	13,61 %	14,40; 14,05 %
Si:	4,93	4,97; 4,83
C:	37,60	37,30; 37,45

Ein analoges Natriumsalz konnte, da es offenbar zu leicht löslich ist, nicht zur Kristallisation gebracht werden. Durch doppelte Umsetzung erhielt man jedoch aus seiner Lösung durch Zusatz von Guanidiniumchlorid einen mikrokristallinischen Niederschlag, der beim Stehen an der Luft durch Oxydation sich oberflächlich braun färbte.

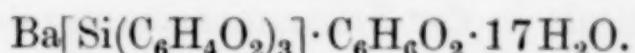


	Berechnet:	Gefunden:
N:	14,04 %	14,20; 14,09 %
Si:	4,73	4,69; 4,70
C:	40,11	39,61; 39,96

Ein Bariumsalz wurde durch Absättigen einer wäßrigen siedenden Lösung von 1 Mol Ba(OH)₂ und 3 Mol Brenzcatechin erhalten.

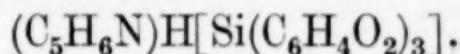
¹⁾ Die Kieselsäure wurde durch Verglühen, der Kohlenstoffgehalt bei diesen wie bei allen folgenden Verbindungen durch nasse Verbrennung nach MESSINGER bestimmt.

Aus dem Filtrat kristallisierte das Salz in schön ausgebildeten mikroskopischen Nadeln. Es enthält 1 Mol angelagertes Brenzcatechin.



Berechnet:	Gefunden:
Ba: 15,17 %	14,69; 15,09 %
Si: 3,13	3,23; 3,25
C: 31,87	32,27; 32,12

Versuche, ein Pyridiniumsalz ebenfalls durch doppelte Umsetzung der Natriumsalzlösung mit Pyridiniumchlorid darzustellen, führten nur zu sirupösen, nicht kristallisierenden Massen. Es wurde jedoch nach der oben wiedergegebenen Angabe von ROSENHEIM und SORGE aus der alkoholischen Lösung des Einwirkungsproduktes von SiCl_4 (4,8 g) auf Brenzcatechin (9 g) durch Zusatz einer alkoholischen Pyridiniumlösung als gelbe Kristallmasse erhalten. Die Analyse des Produktes führte jedoch zu Werten, die von denen von ROSENHEIM und SORGE abwichen und auf ein einbasisches Salz der Tribrenzcatechinatokieselsäure stimmten.



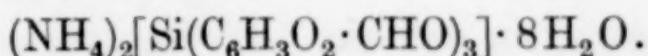
Berechnet:	Gefunden:
N: 3,23 %	3,59; 3,55 %
Si: 6,53	6,52; 6,93
C: 63,70	63,21; 63,67

Ganz entsprechend wurde ein Dimethylaniliniumsalz als mikrokristallinisches, grünlichgelbes Pulver erhalten. Auch dieses Salz ist einbasisch.



Berechnet	Gefunden:
N: 2,95 %	2,78; 3,18 %
Si: 5,89	5,62; 5,48
C: 65,64	65,23; 64,99

Wie zu erwarten war, löst sich frisch gefällte Kieselsäure auch in alkalischer Pyrogallollösung. Jedoch wurden aus dieser an der Luft leicht oxydablen Lösung kristallisierte Produkte nicht erhalten. Dagegen konnte durch Absättigung einer ammoniakalischen Lösung von Protocatechualdehyd ein den Brenzcatechinverbindungen entsprechendes Silikat als Kristallpulver isoliert werden.



Berechnet:	Gefunden:
NH_4 : 5,84 %	5,38; 5,40 %
Si: 4,59	4,72; 4,68
C: 40,90	41,34; 41,50

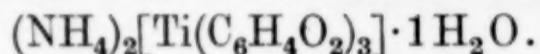
Die hier beschriebenen Verbindungen sind die ersten bekannten innerkomplexen Salze des vierwertigen Siliciums. Sie entsprechen bis auf das Bariumsalz in der Zusammensetzung des Anions der einfachsten zu erwartenden Formel der Tribrenzcatechinatoverbindungen.

II. Brenzcatechinatotitanate

(SCHENDEL)

Die Tribrenzcatechinatotitanate wurden nach der Vorschrift von ROSENHEIM und SORGE durch Kochen einer alkalischen Brenzcatechinlösung mit einem Überschuß frisch gefällter Titansäure unter Durchleiten von Stickstoff dargestellt. Auf je 3 Mol Brenzcatechin wurden 2 Mol der Base bzw. beim Ammoniak ein Überschuß desselben verwendet. Während des Siedens wurde zur Verhütung der Luftoxydation Stickstoff durch die Lösung geleitet; dieselbe färbte sich bei Aufnahme der Titansäure tief gelbrot, eine Färbung, die zahlreichen anderen innerkomplexen Salzen des vierwertigen Titans, wie den Salicylsäuretitanaten, den Acetylacetontitanaten, eigen ist. Die auskristallisierten festen Salze sind, soweit die Kationen nicht die Färbung beeinflussen, gelb bis gelbrot gefärbt, doch dunkelt die Farbe, wie bei vielen anderen Brenzcatechinverbindungen, durch die Luftoxydation schnell nach.

Das Ammoniumsalz kristallisierte in großen plattigen, im durchfallenden Lichte gelben Nadeln. Die Analyse führte entsprechend den Angaben von ROSENHEIM und SORGE zu der Formel



Berechnet:

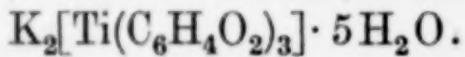
N:	6,57 %
Ti:	11,29
C:	50,69

Gefunden:

6,59 %	Mittel aus 2 Bestimmungen
11,26	Mittel aus 3 Bestimmungen
49,96	

Dieses Monohydrat gibt beim Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure kein Wasser ab. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Das Kaliumsalz wurde, wie oben angegeben, durch Absättigung einer Lösung von 1 Mol K_2CO_3 und 3 Mol Brenzcatechin mit $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und durch Einengen der von der überschüssigen Titansäure abfiltrierten Lauge in derselben Kristallform wie das Ammoniumsalz erhalten. Zum Unterschied von den Angaben von ROSENHEIM und SORGE ergab die Analyse, daß ein 5-Hydrat vorlag.



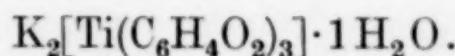
Berechnet:

K:	14,47 %
Ti:	8,90

Gefunden:

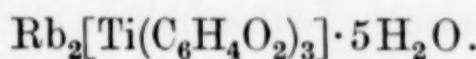
14,64 %
8,86

Läßt man das Salz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen, so verliert es 4 Mol Wasser und geht in das etwas heller gefärbte Monohydrat über, das beim weiteren Entwässern im Vakuum kein Wasser mehr abgibt.

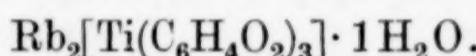


	Berechnet:	Gefunden:
K:	16,70 %	16,86 %
Ti:	10,27	10,26

Dem Kaliumsalz entspricht in allen seinen Eigenschaften ein Rubidiumsalz, das bei Anwendung von Rubidiumhydroxyd in derselben Weise wie das Kaliumsalz erhalten wird. Auch hier wird durch Kristallisation das 5-Hydrat erhalten, das durch Entwässern über Schwefelsäure in das 1-Hydrat übergeht.

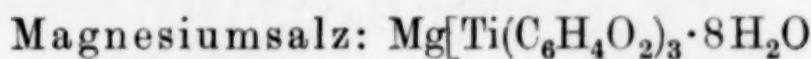


	Berechnet:	Gefunden:
Rb:	27,01 %	27,73 %
Ti:	7,60	7,88
C:	34,12	34,10

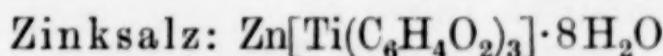


	Berechnet:	Gefunden:
Rb:	30,48 %	29,98 %
Ti:	8,57	8,42

Wie bei den Brenzcatechinosilikaten wurde auch hier das Natriumsalz nicht kristallisiert erhalten. Jedoch wurden die Lösungen zu doppelten Umsetzungen mit den Salzen zweiseitiger Metalle verwendet, die sämtlich sehr gut als 8-Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur kristallisierten. Es wurde dargestellt das Magnesium-, Zink-, Mangan-, Cobalt-, und Nickelsalz, die bei Umsetzungen der zur Darstellung von Natriumsalz hergestellten Lösungen mit den dem NaOH äquivalenten Mengen der Metallsulfate in schönen sechsseitigen Prismen aus den Lösungen auskristallisierten:



	Berechnet:	Gefunden:
Mg:	4,50 %	4,64 %
Ti:	8,90	9,16
C:	39,97	39,87



	Berechnet:	Gefunden:
Zn:	11,24 %	11,55 %
Ti:	8,27	8,17
C:	37,15	37,04

Mangansalz: $\text{Mn}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

Mn:	9,62 %	10,33 %
Ti:	8,42	8,16
C:	37,83	37,54

Cobaltsalz: $\text{Co}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

Co:	10,25 %	10,46 %
Ti:	8,36	8,62
C:	37,56	37,46

Nickelsalz: $\text{Ni}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

Ni:	10,21 %	10,27 %
Ti:	8,37	8,20
C:	37,58	37,34

Ein Bariumsalz konnte durch direkte Umsetzungen mit den Lösungen des Natriumsalzes nicht erhalten werden, da es offenbar zu leicht löslich ist. Dagegen gelang es, es durch Absättigen einer Lösung von 3 Mol Brenzcatechin und 1 Mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit Titansäure direkt darzustellen. Auch hier schied sich ein 8-Hydrat aus.

 $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

Ba:	21,02 %	20,91 %
Ti:	7,36	7,39
C:	33,05	32,78

Ein gut kristallisiertes Pyridiniumsalz kristallisiert bei Absättigung einer Lösung von 3 Mol Brenzcatechin und 2 Mol Pyridin mit frisch gefällter Titansäure aus tiefroter Lösung beim Stehen in gelbbraunen rhombischen Kristallen aus. Es ist in Alkohol leicht löslich.

 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

N:	4,64 %	4,38 %
Ti:	7,96	7,98
C:	55,62	55,54

Ganz entsprechend wird ein Chinoliniumsalz in kleinen Kristallen als Monohydrat erhalten.

 $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

N:	4,31 %	4,62 %
Ti:	7,40	7,43

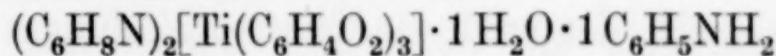
Das Xylidiniumsalz scheidet sich ebenfalls als Monohydrat in braunroten Stäbchen und Tafeln ab.

 $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Berechnet: Gefunden:

N:	4,42 %	4,55 %
Ti:	7,59	7,58
C:	64,34	65,26

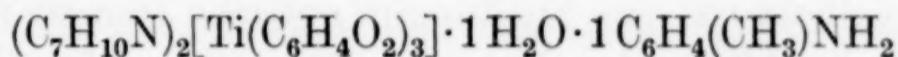
Eine merkwürdige Anomalie in der Zusammensetzung gegenüber diesen normal zusammengesetzten Verbindungen zeigte das Aniliniumsalz. Dasselbe enthält auf dasselbe Anion 3 Mol der Base, so daß 1 Mol derselben andersartig gebunden anzunehmen ist, wenn man die Tribrenzcatechintitansäure wie bisher als zweibasisch auffaßt. Es kristallisierte, analog wie die vorigen Verbindungen dargestellt, in braunroten Nadeln und Prismen aus.



	Berechnet:	Gefunden:
N:	6,25 %	6,22 %
Ti:	7,16	7,14
C:	64,28	64,03

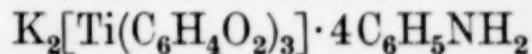
Bestätigt wird dieser Befund dadurch, daß dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das oben beschriebene „normale“ Ammoniumsalz in siedendem Anilin löst und nach Vertreiben des Ammoniaks die Lösung kristallisieren läßt. Man kann so das Aniliniumsalz mit 3 Mol Anilin im Molekül in beliebiger Ausbeute erhalten.

Ganz analog ist die anormale Zusammensetzung des Toluidiniumsalzes, das in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln auskristallisiert.

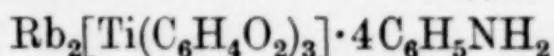


	Berechnet:	Gefunden:
N:	5,88 %	5,65 %
Ti:	6,74	6,90
C:	65,54	65,11

Diese Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Anilin gab Veranlassung, das Verhalten der anderen Alkalosalze gegen Anilin zu untersuchen. Es zeigte sich dabei, daß die Monohydrate des Kalium- und Rubidiumsalzes sich leicht in siedendem Anilin lösen und daß sich beim Erkalten der Lösung kleine rotbraune quadratische Kristalle ausscheiden, die von den ursprünglichen Salzen in der Form sich unterscheiden. In diesen Verbindungen ist das Wasser der Monohydrate vertrieben und durch 4 Mol Anilin ersetzt.



	Berechnet:	Gefunden:
K:	9,51 %	9,44 %
Ti:	5,85	5,76
N:	6,81	7,03
C:	61,29	59,68

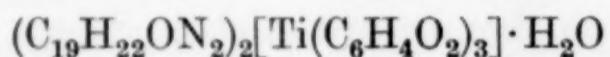


	Berechnet:	Gefunden:
Ti:	5,26 %	5,72 %
N:	6,12	5,50

Das Verhalten dieser Brenzcatechinatotitanate spricht für die Annahme, daß im Anion die sechs Koordinationsstellen des vierwertigen Titans, die dies Element in allen seinen komplexen Verbindungen zeigt, durch die drei zweizählichen Brenzcatechinreste ersetzt sind. Soweit sie daraufhin untersucht sind, enthalten alle Verbindungen nur ein Mol fest gebundenes Wasser, so daß die in der Einleitung angeführte Annahme von REIHLEN für die Brenzcatechinate des vierwertigen Zinns, nach der auch die Titanverbindung zwei Mol. Konstitutionswasser enthalten müßten, sich auf diese nicht übertragen läßt. Über die Struktur des dreibasischen Anilinium- und Toluidiniumsalzes sowie die Additionsverbindungen der Alkalosalze mit Anilin läßt sich nichts Bestimmtes aussagen.

III. Über die Spaltung der Tribrenzcatechintitanate in optische Isomere (GERHARD EBERT¹⁾)

Nach der Zusammensetzung und Beständigkeit der Tribrenzcatechintitanate, ganz einerlei, ob man ihre Struktur nach der Anschauung von REIHLEN auffaßt oder nicht, war anzunehmen, daß, wie es A. ROSENHEIM und W. PLATO²⁾ bei den Tribrenzcatechinarsenaten geglückt ist, eine Spaltung in optische Isomere möglich sein könnte. Die nachfolgenden Versuche, über die ausführlicher später in anderem Zusammenhange berichtet werden soll, bestätigen diese Annahme. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit berechneten Mengen Cinchoniniumchlorid in wäßriger Lösung erhält man das in gelbroten Flocken ausfallende Cinchoniniumsalz, das in Methylalkohol und Aceton äußerst leicht löslich ist und in letzterem Lösungsmittel aus den tief gelbrot gefärbten Lösungen in langen verfilzten Nadeln ganz rein auskristallisiert. Die Analyse bestätigt, daß das zweibasische Cinchoniniumsalz vorliegt:



	Berechnet:	Gefunden:
Ti:	4,92%	4,86; 4,91%
N:	5,73	5,98

Das Drehungsvermögen der acetonischen Lösung dieses Salzes wurde in einem 1-dm-Rohr im LANDOLT'schen Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld bestimmt. Es mußte weißes Licht angewandt werden, da das gefärbte Licht durch die stark gelbrot gefärbte Lösung absorbiert wurde. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ GERHARD EBERT, Unveröffentlichte Dissertation Berlin.

²⁾ A. ROSENHEIM u. W. PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58 (1925), 2000.

c	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ des Anions
0,100	+0,55	+550	+5379	+4056
0,1640	+0,78	+476	+4651	+3328
0,06	+0,33	+550	+5379	+4056
0,1750	+0,82	+469	+4883	+3260

Aus diesen Werten ergibt sich für das Drehungsvermögen des Anions ein Mittelwert von +3563.

Angesichts der starken Differenzen der verschiedenen Bestimmungen wurde derselbe nochmals überprüft durch die Bestimmung des Drehungsvermögens eines besonderen reinen Präparates, das mehrfach umkristallisiert war, wobei sich für das Anion $[M]_D = +3611$ ergab. Errechnet sind diese Werte aus der molekularen Drehung des Cinchoniumsalzes durch doppelten Abzug der molekularen Drehung von Cinchonin $[M]_D = +661,5$. Es zeigte sich also, daß hier, ebenso wie es ROSENHEIM und PLATO für das Tribrenzcatechinarsenat nachgewiesen haben, eine Spaltung in optische Isomere von sehr hohem molekularen Drehungsvermögen möglich ist mit dem Unterschied, daß hier mit dem rechtsdrehenden Cinchonin auch die d-Isomere abgeschieden wird.

Um wirklich zu beweisen, daß hier eine Spaltung eingetreten war, war es sehr wünschenswert, das optisch-aktive Kation zu entfernen. Dies war mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, da einerseits eine sehr schnelle Razemisation in alkalischer Lösung eintritt, andererseits auch das Tribrenzcatechinatotitansäureanion durch längeres Behandeln mit Alkali gespalten wird. Jedoch gelang es auf folgende Weise, mit großer Wahrscheinlichkeit diesen Nachweis zuführen.

0,024 g des aus Aceton umkristallisierten Cinchoniumsalzes wurden kurze Zeit mit verdünntem wäßrigen Ammoniak erhitzt, wobei sich das Cinchonin vollständig abschied und abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde auf 25 cm³ aufgefüllt und enthielt in diesem Volumen nun 0,01045 g des Ammoniumsalzes, woraus sich die Konzentration der zu messenden Lösung in 100 cm³ zu 0,0418 berechnet. Diese cinchoninfreie Lösung zeigte ein Drehungsvermögen $\alpha = +0,33^\circ$, mithin $[\alpha]_D = +789,5$ und $[M]_{D\text{-Anion}} = +3363$, was mit der oben aus dem Cinchoninsalz berechneten molekularen Drehung des Anions in sehr befriedigender Übereinstimmung steht.¹⁾

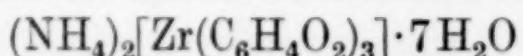
¹⁾ Es muß hervorgehoben werden, daß bei schnellen Arbeiten dieses Ergebnis sich mehrfach reproduzieren ließ, daß aber vielfach auch wohl infolge der schnellen Razemierung nur optisch inaktive Lösungen erhalten wurden.

Im Gegensatz zu dieser offenbar gelungenen Spaltung des Tribrenzcatechinatitanatanions gelang eine Spaltung der entsprechenden Siliciumverbindung nicht, worüber später an anderer Stelle eingehender berichtet wird.

IV. Brenzcatechinatzirkonate

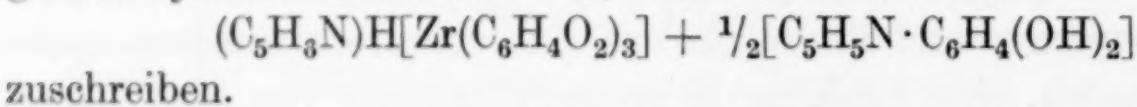
(RAIBMANN)

Das Ammoniumsalz der Tribrenzcatechinatzirkonsäure haben, wie anfangs erwähnt, ROSENHEIM und SORGE dargestellt. Sie sprechen ihm nach einer Zirkonium- und Ammoniakbestimmung die Formel



zu.

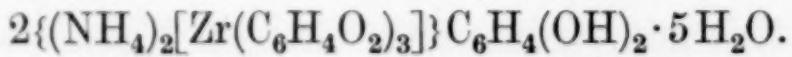
R. WEINLAND und H. SPERL¹⁾ haben ferner durch Einwirkung von Brenzcatechin und Pyridin auf Zirkoniumtetrachloridlösung ein gelbes Pyridiniumsalz erhalten, dem sie die Formel



zuschreiben.

Die genauere Untersuchung dieser Verbindungen zeigte nun, daß ihre Zusammensetzung eine wesentlich kompliziertere ist wie die der oben beschriebenen Silikate und Titanate.

Das Ammoniumbrenzcatechinzirkonat erhält man außerordentlich leicht, wenn man eine wäßrige Lösung von 1 Mol Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ und 4 Mol Brenzcatechin unter Sieden durch Einleiten von Wasserdampf allmählich mit Ammoniak versetzt, bis der anfangs entstehende amorphe Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Es scheidet sich dann sofort ein grauweißer kristallinischer Bodenkörper ab, der aus schönen einheitlichen mikroskopischen Nadeln besteht. Die Analyse dieser in Wasser schwer löslichen Verbindung führte zu der Formel

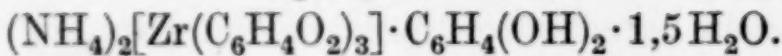


Berechnet:

Gefunden:

NH_4 :	6,54 %	6,77;	6,53;	6,46 %
Zr:	16,45	16,58;	16,54;	16,48;
C:	45,77	45,37;	45,78;	45,40;

Neben dieser Verbindung wurde mitunter eine brenzcatechinreichere, ebenfalls aus schönen Nadeln bestehende Kristallisation erhalten, die bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung zeigte:



Berechnet:

Gefunden:

NH_4 :	6,13 %	6,54;	6,77;	6,40 %
Zr:	15,42	15,26;	15,78;	15,70;
C:	49,01	48,87;	48,90	15,42 %

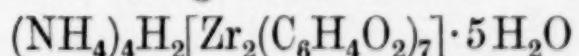
¹⁾ R. WEINLAND u. H. SPERL, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1925), 69.

Angesichts der anormalen Zusammensetzung dieser Verbindung, die nach der gewählten Formulierung auf 1 oder 2 Mol des Ammoniumtribrenzcatechinzirkonats ein angelagertes Brenzcatechin enthält, wurde versucht, die Verbindung von dem angelagerten Brenzcatechin zu befreien, indem die zweite Verbindung in Salzsäure gelöst und dann durch Zasatz von Ammoniak wieder ausgefällt wurde. Dabei entstand jedoch wiederum in reinem Zustand die erste Verbindung. Ebensowenig konnte den Salzen das als angelagert angenommene Brenzcatechinmolekül durch Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler entzogen werden. Die Zusammensetzung des erhaltenen Rückstandes nach längerem Kochen blieb unverändert. Angesichts dieser Tatsache dürfte an der Zusammensetzung dieser Verbindung ein Zweifel nicht bestehen. Die Verbindung ist außerordentlich schwer löslich in Wasser. Eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ergab, daß bei 0° in 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung 0,030 g Zirkonium enthalten sind, entsprechend 0,1824 g der ersten Verbindung.

Über die Struktur dieser Verbindungen läßt sich Bestimmtes nicht aussagen. Will man dem Zirkonium wie in den komplexen Zirkoniumoxalaten $R_4[Zr(C_2O_4)_4] + xH_2O$ die Koordinationszahl 8 zuschreiben, so könnte man in den obigen Formeln statt der angelagerten Brenzcatechinmoleküle die zweite Verbindung als ein saures Salz einer Tetrabrenzcatechinatozirkoniumsäure betrachten mit der Formel



während die erste Verbindung dann mit der Formel



zu belegen wäre. Angesichts der Zusammensetzung der anderen Zirkoniumbrenzcatechinate, die teilweise mehrkernige Anionen enthalten, wäre eine derartige Formulierung immerhin möglich, jedoch läßt sie sich in keiner Weise experimentell stützen.

Das Kaliumbrenzcatechinatozirkonat weicht in seiner Zusammensetzung von den beiden Ammoniumsalzen vollständig ab. Man erhält es durch Einengen einer Lösung von 1 Mol $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 4 Mol Brenzcatechin und 4 Mol KOH auf dem Wasserbade. Das Salz ist wesentlich leichter löslich als die Ammoniumverbindung und scheidet sich in Form mikroskopischer, zu Drusen verwachsener Nadeln aus der konzentrierten Lösung ab. Die Analyse der Verbindung, die wie die meisten komplexen Alkalosalze der Brenzcatechinatoverbindungen beim Liegen an der Luft durch Oxydation sich schnell braun und schwarz färbt, führte bei mehrfacher Darstellung zu der Formel



Berechnet:

K:	6,72 %
Zr:	15,63
C:	31,05

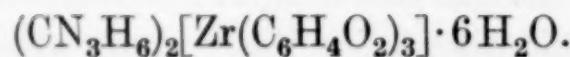
Gefunden:

6,33;	6,57 %
15,28;	15,06
31,03;	30,90

Das Salz enthält hiernach ein zweikerniges Anion, dessen Zusammensetzung zahlreiche Analoga in der Literatur hat, wie z. B. die von KOHLSCHÜTTER¹⁾ beschriebenen komplexen Oxalate des vierwertigen Urans, z. B. $\text{K}_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ u. a. m.

Das Natriumbrenzcatechinatozirkonat ist außerordentlich leicht löslich. Dampft man eine Lösung von 1 Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 4 Mol Brenzcatechin und 4 Mol NaOH auf dem Wasserbade ein, so entsteht schließlich eine ölige Schicht, die bei längerem Stehen kristallinisch erstarrt. Ganz rein und frei von Chlornatrium ist die Verbindung jedoch nicht zu erhalten, so daß ihre Analyse nicht zu einer einwandsfreien Formel führte.

Setzt man die siedende wäßrige Lösung des Natriumsalzes jedoch mit Guanidiniumchlorid um, so scheidet sich sofort ein grauweißer kristallinischer Niederschlag ab, der aus kleinen mikroskopischen Prismen besteht. Die Analyse des Guanidiniumsalzes führte zu der Formel



Berechnet:

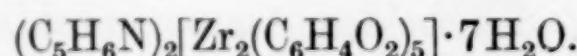
N:	13,19 %
Zr:	14,32
C:	37,68

Gefunden:

13,71;	13,81 %
14,42;	14,16;
37,40;	37,59

Hier hat das Anion die Zusammensetzung eines „normalen“ Tribrenzcatechinats.

Ein Pyridiniumsalz wurde ebenso wie das Guanidiniumsalz durch doppelte Umsetzung der Natriumsalzlösung mit Pyridiniumchlorid als gelber, wenig in Wasser löslicher mikrokristallinischer Niederschlag erhalten.



Berechnet:

N:	2,73 %
Zr:	17,71
C:	46,70

Gefunden:

2,81 %
17,60
46,07

Das zweikernige Anion ist identisch mit dem des Kaliumsalzes.

Ebenso wie mit Brenzcatechin bildet das Zirkonium komplexe Verbindungen mit anderen Polyphenolen, wie dem Pyrogallol usw. Jedoch sind diese Verbindungen weniger gut charakterisiert und be-

¹⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Ber. 34 (1901), 3619.

dürfen noch der genaueren Untersuchung. Sehr auffällig erscheint die mit den verschiedenen Kationen wechselnde Zusammensetzung der komplexen Anionen, ein Befund, der sich bei der Untersuchung der Thorium- und Uran(IV)-Verbindungen wiederholte.

V. Brenzcatechinatotherate

(RAIBMANN)

Über diese Verbindungsreihe liegen bisher in der Literatur nur zwei Angaben vor. A. ROSENHEIM und O. SORGE erhielten das oben erwähnte Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, und R. WEINLAND und H. SPERL beschrieben ein gelbes, mikrokristallinisches Pyridiniumsalz der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{H}_2[\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4]$.

Erhitzt man nach den Angaben von ROSENHEIM und SORGE eine wäßrige Lösung von 1 Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Brenzcatechin unter Zusatz von Ammoniak zum Sieden, so geht das zuerst ausgefallene Thoriumhydroxyd schnell wieder in Lösung und es scheidet sich ein schwer löslicher kristallinischer Niederschlag ab. Das erhaltene Produkt ist jedoch bei mikroskopischer Untersuchung nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von Nadeln, die schon ROSENHEIM und SORGE beobachteten, mit schönen sechseckigen Tafeln in sternartiger Anordnung, welche die früheren Verfasser nicht feststellten. Mehrere Versuchsreihen zeigten nun, daß man beide Kristallarten rein erhalten kann, wenn man die Menge des Brenzcatechins auf 1 Mol Thoriumnitrat ändert.

Wendet man auf 1 Mol Thoriumnitrat (5,5 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 8 Mol Brenzcatechin (8,8 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) an und erhitzt die wäßrige Lösung mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden, so erhält man die von ROSENHEIM und SORGE beschriebenen Kristallnadeln in reinem Zustande. Die Analyse dieser Verbindung führte zu einer Formel, die bis auf den Wassergehalt mit den früheren Angaben übereinstimmt:



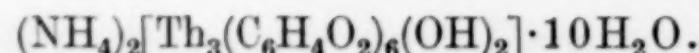
Berechnet:

NH_4 : 5,28 %
Th: 34,03
C: 31,67

Gefunden:

5,10; 5,06 %
34,11; 33,94
31,77; 31,71

Die zweite Verbindung erhält man bei Anwendung geringerer Mengen Brenzcatechin, nämlich beim Sieden einer ammoniakalischen Lösung von 1 Mol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5,5 g) und 3 Mol Brenzcatechin (3,3 g). Es scheidet sich dann ein schwerlösliches Salz in sehr schönen sechsseitigen, bisweilen miteinander verwachsenen Tafeln aus. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
NH ₄ :	2,25 %	2,07; 2,34; 2,00 %
Th:	43,62	43,69; 43,63; 43,91
C:	27,06	26,79; 26,75

Die Zusammensetzung dieser gut charakterisierten Verbindung, die mehrfach reproduziert wurde, zeigt, daß hier ein kompliziert zusammengesetztes mehrkerniges Anion enthalten ist, wie es sich in ähnlicher Weise, aber mit noch anderer Zusammensetzung bei den folgenden Brenzcatechinatothoraten wiederfindet.

Das Kaliumsalz dieser Reihe ist viel leichter löslich wie das Ammoniumsalz und wird erhalten, wenn man konzentriert wäßrige Lösungen von 1 Mol Thoriumnitrat, 3 Mol Brenzcatechin und 6 Mol KOH unter Einleiten eines indifferenten Gasstromes, am besten von Stickstoff, erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich ein mikrokristallinisches Pulver aus, dessen Analyse bei wiederholter Darstellung zu einer dem Ammoniumsalz sehr ähnlichen Formel führte:



	Berechnet:	Gefunden:
K:	4,14 %	4,74; 5,34 %
Th:	36,83	36,43; 36,48; 36,62 %
C:	26,66	26,80; 26,50

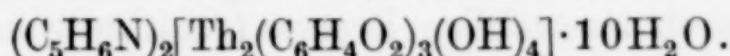
Das Natriumsalz, noch leichter löslich als das Kaliumsalz, scheidet sich aus ganz konzentrierten Lösungen in verfilzten Nadeln ab. Die Analysenresultate sprechen dafür, daß ein ähnlich mehrkerniger Komplex vorliegt, wie er im Kalium- und Ammoniumsalz enthalten ist, doch sei auf die Wiedergabe derselben verzichtet, da die Verbindung aus den sirupösen Lösungen nicht frei von Mutterlauge erhalten werden konnte.

Aus den verdünnten wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes erhält man durch doppelte Umsetzungen mit Guanidinium- und Pyridiniumchlorid jedoch mikrokristallinische Niederschläge; das Guanidiniumsalz in mikroskopischen Nadeln, das Pyridiniumsalz in undeutlichen Prismen, deren Analysen auf Salze eines zweikernigen basischen Anions stimmten. Das Guanidiniumsalz ergab folgende Werte:



	Berechnet:	Gefunden:
N:	7,24 %	7,14; 6,98 %
Th:	40,01	39,16; 39,26; 39,54 %
C:	20,69	21,15; 21,28

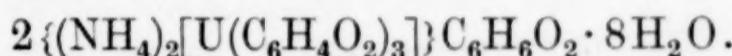
Das Pyridiniumsalz ergab folgende Analysenwerte:



Berechnet:	Gefunden:
N: 2,33 %	2,41; 2,52 %
Th: 38,66	38,76; 38,58
C: 28,00	27,75; 27,78

Auch bei den Brenzcatechinatothoraten zeigte sich ganz wie bei den Zirkonaten die Neigung des zentralen Thoriumatoms, mehrkernige, teilweise basische Anionen zu bilden, wobei auch hier wiederum die mit dem Kation wechselnde Zusammensetzung sehr auffällig ist.

Ganz ähnlich wie diese beiden Elemente verhält sich in den Brenzcatechinaten offenbar auch das vierwertige Uran, das ja auch sonst in seinen Eigenschaften dem Thorium und mitunter dem Zirkonium sich anschließt. Versetzt man eine wäßrige Lösung von 1 Mol Uran(IV)-sulfat und 4 Mol Brenzcatechin unter Sieden mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich zunächst ein weißer amorpher Niederschlag ab, der sich schnell wieder auflöst und an dessen Stelle alsbald ein aus graugrünen mikroskopischen Nadeln bestehender Bodenkörper sich ausscheidet. Die Analyse führte hier zu folgender Formel:



Berechnet:	Gefunden:
NH ₄ : 4,96 %	4,92; 4,95 %
U: 32,85	32,94; 32,81
C: 34,75	34,61; 34,68

Diese Formel entspricht vollständig der des einen oben ausgeführten Ammoniumbrenzcatechinatozirkonats. Auch die anderen Uran(IV)-brenzcatechinate zeigen ähnliche Analogien; doch soll über dies Belege, die Versuchen von Frl. M. KELMY¹⁾ entstammen, später in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Zusammenfassung

Die hier untersuchten vierwertigen Elemente Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium und Uran bilden sämtlich wohl charakterisierte, stabile innerkomplexe Brenzcatechinate, von denen eine größere Anzahl dargestellt und beschrieben wurde. Die Brenzcatechinate des Siliciums und Titans entsprechen in ihrer Zusammensetzung einkernigen Tribrenzcatechinaten, deren Verhalten dafür zu sprechen

¹⁾ M. KELMY, Noch nicht veröffentlichte Dissertation Berlin.

scheint, daß in ihren Anionen sämtliche Koordinationsstellen der Zentralatome durch zweizähliges Brenzcatechinreste ersetzt sind.

Die Brenzcatechinate des Zirkoniums, Thoriums und vierwertigen Urans sind dagegen teilweise wesentlich komplizierter zusammengesetzt und vielfach Salze mehrkerniger Anionen, die mitunter auch basische Hydroxylgruppen enthalten. Die Zusammensetzung der gut kristallisierten Verbindungen wechselt mit den verschiedenen Kationen, ohne daß sich dafür eine Erklärung geben läßt. Besonders zeigen sich Abweichungen von der normalen Zusammensetzung sowohl bei dieser Gruppe wie bei den Brenzcatechinaten des Siliciums und Titans bei den Salzen organischer Basen, wie des Pyridins und Guanidins, was älteren Beobachtungen von WEINLAND entspricht.

Es gelang, die Tribrenzcatechintitanate in optische Isomere zu spalten, während entsprechende Versuche mit den Tribrenzcatechinsilikaten ergebnislos blieben.

Berlin N, Wissenschaftlich - Chemisches Laboratorium.
3. Januar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1931.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXVI.¹⁾

Das System Eisen(II)oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)oxyd/Wasser²⁾

Von GUSTAV F. HÜTTIG und HERBERT MÖLDNER

Mit 3 Figuren im Text

I. Darstellung der untersuchten Präparate

Präparat A [XXXVI] = weißes Eisen(II)oxydhydrat. Die Herstellung von weißem $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Wir haben zur Herstellung dieses Präparates, die von E. DEISS und G. SCHIKORR beschriebene Versuchsanordnung³⁾ mit bestem Erfolg verwendet. Dem Kolben, in welchem die Fällung und das Auswaschen erfolgt, haben wir die Form, das Volumen und den durch einen Hahn bewirkten Abschluß gegeben, wie es das Reaktionsgefäß bei den isobaren Entwässerungen hat. Es war demnach möglich, die isobare Entwässerung sofort nach Fertigstellung des Präparates, ohne vorheriges Umschütten und ohne Veränderung der über dem Präparat stehenden Gasphase zu beginnen. In dieses Gefäß wurden zunächst etwa 10 cm³ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Eisen(II)chloridlösung gebracht und dann wurde bei 20° mit gasförmigem Ammoniak gefällt. Zur Ableitung der Lösungswärme wurde das Fällungsgefäß ständig mit Wasser gekühlt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde so lange dekantiert und abgeschleudert, bis er sich nur noch zum Teil absetzte. Hierauf wurde im Vakuum bei 30° getrocknet. Die direkte quantitativ-analytische Bestimmung des Wassers (teils tensieudiometrisch, teils durch Auffangen des ausgetriebenen Wassers durch CaCl_2 und Bestimmung des Gewichtszuwachses) und des Eisens ergab hier die Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot 1,10 \text{H}_2\text{O}$. Der Chlorgehalt war gering.

¹⁾ XXXV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Koll.-Ztschr., derzeit im Druck befindlich; XXXIV: G. F. HÜTTIG u. A. KÖNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 100.

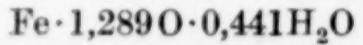
²⁾ Diese Mitteilung knüpft unmittelbar an folgende Arbeiten an: XIV: G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Zur Kenntnis des Systems Eisenoxyd/Wasser. Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 49. — XVI: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Zur Kenntnis der aktiven Eigenschaften der Eisenoxydhydrate. Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 180. — XXIII: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Die Art der Wasserbindung in natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Eisen(III)oxydhydraten. Z. Elektrochem. 36 (1930), 259.

³⁾ E. DEISS u. G. SCHIKORR, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 34, Fig. 1; wir sind den Herren DEISS und SCHIKORR zu großem Danke verpflichtet, daß sie den einen von uns (MÖLDNER) im chemischen Laboratorium des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem in der Ausführung dieser Darstellungs-methode unterwiesen haben.

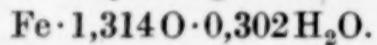
Die Präparatenreihe *B* ist durch Oxydation von Eisen(II)oxydhydrat mit dem Sauerstoff der Luft entstanden:

Präparat *B*₁[XXXVI]: Eine gut verschließbare 8-Literflasche wurde mit 7 Liter ausgekochtem Wasser angefüllt. Hierauf wurde eine gesättigte Eisen(II)-chloridlösung, die möglichst weitgehend frei von Fe^{+++} -Ionen war, mit Hilfe einer Pipette auf den Boden der Flasche geschichtet. Die Menge des so eingeführten Eisen(II)chlorids betrug etwa 37 g FeCl_2 . Dann wurde die zur Ausfällung des Eisens erforderliche Ammoniakmenge zuzüglich eines 50%igen Überschusses vorsichtig eingegossen, wodurch die Flasche vollständig bis zum Stopfen gefüllt war. Der nun beim Kippen der Flasche entstehende schwach grün gefärbte Niederschlag wurde achtmal mit insgesamt 30 Liter luftfreiem Wasser dekantiert, unter einer Wasserstoffatmosphäre filtriert und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Je nach der Vorsicht, mit welcher man den Luft-Sauerstoff fernhält, ist der Gehalt des Präparates an Sauerstoff verschieden. Die Ergebnisse der Analyse dieses Präparates zu Beginn der isobaren Entwässerung lassen sich durch die Formel wiedergeben.



Präparat *B*₂[XXXVI] ist ein Teil des vorigen Präparates *B*₁, welcher während 70 Tagen bei Zimmertemperatur im allseitig zugeschmolzenen Glasrohr alterte. Da bei den Operationen eine weitere Einwirkung des Sauerstoffes nicht vollständig zu vermeiden war, zeigt dieses Präparat überdies einen klein wenig höheren Sauerstoffgehalt; die Analyse ergab die Zusammensetzung:



Präparat *B*₃[XXXVI] ist in der gleichen Weise wie das Präparat *B*₁ hergestellt worden, nur daß hier der Einfluß des Luftsauerstoffes noch weiter zurückgedrängt wurde. Analyse: $\text{Fe} \cdot 1,196 \text{O} \cdot 0,699 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat *B*₄[XXXVI] wurde hergestellt, indem auf eine Glasplatte eine FeCl_2 -Lösung aufgegossen und darüber sofort eine Ammoniakatmosphäre geblasen wurde. Das Präparat wurde der Untersuchung zugeführt, sobald die schwarze Schicht gelbe Flecken zu zeigen begann. Der Sauerstoffgehalt dieses Präparates liegt zwischen $\text{Fe} \cdot 1,333 \text{O}$ und $\text{Fe} \cdot 1,500 \text{O}$.

Präparat *B*₅[XXXVI] wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie das vorige Präparat *B*₄, nur daß die Einwirkung des Luftsauerstoffes so lange dauerte, daß eine vollständige Oxydation des gesamten zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen gewährleistet erschien. Das Präparat zeigt die Farbe 4gp (gelb). Man muß annehmen, daß es seinem Wesen nach weitgehend ähnlich ist mit dem nach der Arbeitsvorschrift von TOMMASI¹⁾ hergestellten „gelben Eisenoxydhydrat“ = Präparat *B*₁[XXIII]²⁾. Die eben mitgeteilte Herstellung geht jedoch rascher und bequemer und führt zu CO_2 -freien Präparaten, aus denen sich der Elektrolytgehalt leicht herauswaschen läßt.

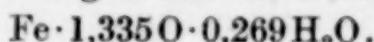
Die Präparatenreihe *C* ist entstanden, indem Lösungen, welche FeCl_2 und FeCl_3 gleichzeitig enthalten, mit Ammoniak gefällt wurden. Fällung, Dekantation, Filtrieren und Nachbehandlung erfolgte in der gleichen Weise wie dies bei Präparat *B*₁[XXXVI] beschrieben ist, jedoch unter noch weitgehenderer Vermeidung einer Einwirkung des Luftsauerstoffes.

¹⁾ E. TOMMASI, Monit. Scient. 31 (1888), 164.

²⁾ Oxyhydrate XXIII: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. 36 (1930), 260.

Es betrug bei dem

Präparat C_1 [XXXVI] in der Ausgangslösung das Molverhältnis $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1:2$ und die Analyse ergab hier die Zusammensetzung



Bei dem Präparat C_2 [XXXVI] betrug dieses Verhältnis $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1 : > 2$ und die Analyse ergab hier die Zusammensetzung $\text{Fe} \cdot 1,418 \text{ O} \cdot 0,485 \text{ H}_2\text{O}$.

Das Präparat C_3 [XXXVI], welches nur für röntgenspektroskopische Untersuchungen verwendet wurde, ist aus einer Lösung mit einem solchen Mischungsverhältnis von Fe^{++} und Fe^{+++} entstanden, daß der Sauerstoffgehalt des entstandenen Präparates zwischen FeO und Fe_3O_4 lag.

Die Farbe der Präparate, welche durch Fällung eines Gemisches von Fe^{++} und Fe^{+++} mit Ammoniak entstanden sind, zeigt folgende Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt des Niederschlages:

Anzahl Atome O per 1 Atom Fe: 1,000 Farbe ¹⁾ : weiß	1,00 22 ea bis 22 ca,	1,005 22 pg bis 22 pi,	1,05	1,15 22 pl,	1,25 22 pl	1,33 n bis p
--	-----------------------------	------------------------------	------	----------------	---------------	-----------------

Man sieht, daß die bei dem Übergang von FeO zu Fe_3O_4 beobachteten Farben alle der gleichen Spektralregion angehören und sich nur durch einen verschiedenen Graugehalt unterscheiden.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

($p = \text{konstant} = 10 \text{ mm}$)

Das Präparat A (= weißes Eisen(II)oxydhydrat) ist durch folgende n/t -Wertpaare gekennzeichnet:

$n = 1,018$	$0,933$	$0,858$	$0,773$	$0,697$	$0,621$	$0,536$	$0,463$	$0,382$
$t = 114$	220	228	230	234	261	270	277	336
$p_{\text{H}_2} [\text{mm}] = 0,6$	$0,6$	$0,4$	$0,8$	$1,2$	$2,3$	$0,5$	$2,1$	$1,2$
Einstellzeit = 6	6	4	12	21	16	2	5	6

n = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol FeO .

Der sich über dem Bodenkörper einstellende Dampfdruck röhrt nicht allein von einer Wasserabgabe her. Dies folgt aus dem Umstand, daß nicht die gesamte Dampfphase durch Phosphorpentoxyd absorbiert wird, sondern daß hierbei ein kleiner Druck verbleibt, der in der obigen Zusammenstellung für jeden Einzelversuch als p_{H_2} -Wert angegeben ist. Dies folgt ferner aus dem Umstand, daß das Gewicht des Bodenkörpers höher gemessen wird, als der aus der volumetrischen Gasmessung errechnete Wert beträgt, wenn man bei dieser Rechnung die Annahme macht, daß an die Gasphase nur Wasserdampf abgegeben wurde. Dies läßt sich schließlich aus dem zeitlichen Verlauf der Druck-

¹⁾ Die Farbangaben erfolgen in dieser Abhandlungsreihe auf Grund des 24teiligen Farbkreises des großen Farbatlasses von WILHELM OSTWALD. Vgl. hierzu: WILHELM OSTWALD, Farbnormen und Farbharmonien, 3. Aufl., Verlag Unesma G.m.b.H. Leipzig, 1925.

einstellungen vermuten, welche sich als Überlagerungen einer normalen Dampfdruckeinstellung mit einer zweiten Zersetzung, deren Geschwindigkeit proportional der Bodenkörpermenge und Beobachtungszeit ist, erklären lassen. Unter Verzicht auf die zahlenmäßige Wiedergabe aller diesbezüglichen Beobachtungen und Auswertungen sei lediglich mitgeteilt, daß die Annahme, daß neben der Hauptreaktion



in geringem Maße auch ein Vorgang

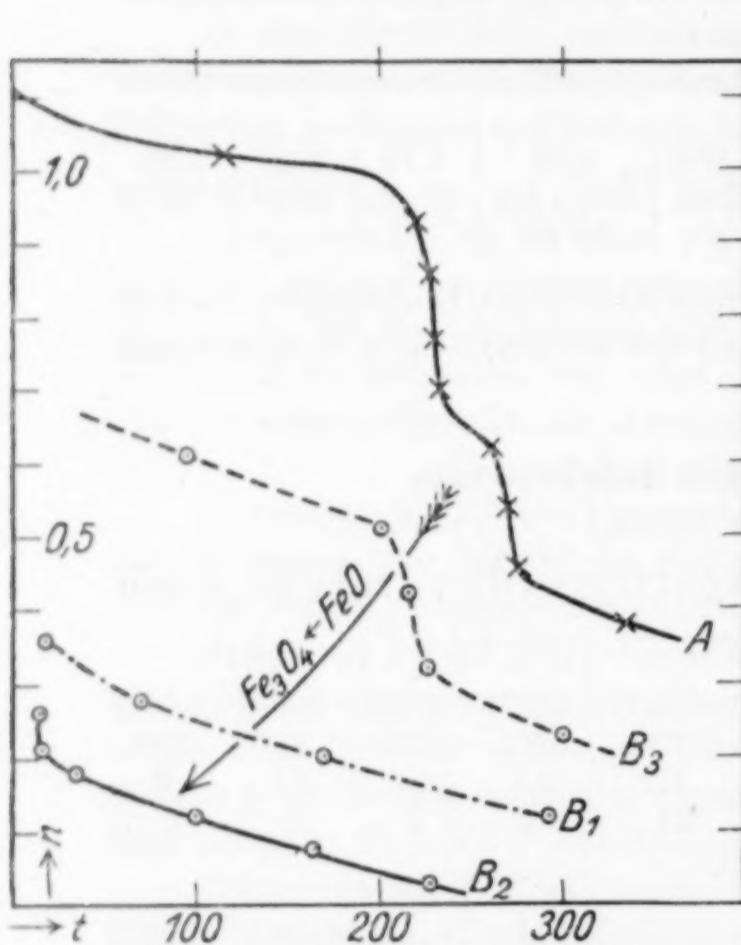
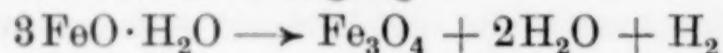


Fig. 1 a

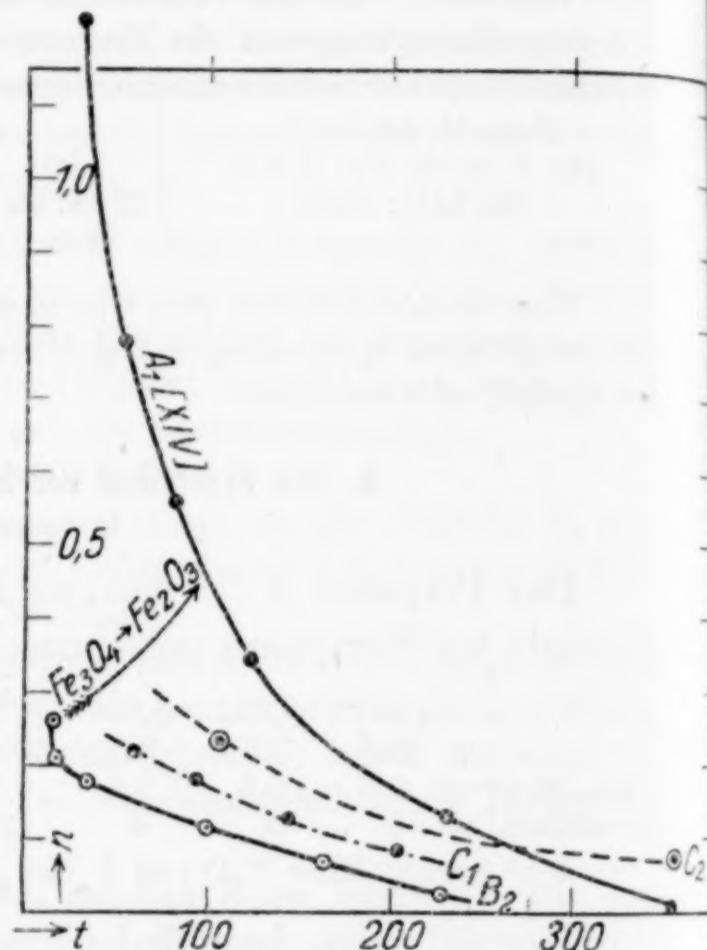


Fig. 1 b

stattfindet, die verschiedenen beobachteten Unregelmäßigkeiten auch quantitativ zu erklären vermag.

In der obigen Tabelle ist in der vierten Zeile die zu jedem Einzelversuch zugehörige Dauer der Einstellung auf konstanten Druck in Stunden angegeben. Diese Zahl zeigt eine recht komplizierte Abhängigkeit von dem Wassergehalt des Bodenkörpers ($= n$). Ganz gleichartige Beobachtungen haben wir schon früher¹⁾ an dem Mineral Brucit ($= \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) gemacht.

Während der Entwässerung geht die weiße Farbe sehr bald in Schwarz über.

¹⁾ XVIII: G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 404, Präparat E.

Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen der Präparate A , B_1 , B_2 , B_3 , C_1 und C_2 sind in den Fig. 1a und 1b in der üblichen Weise graphisch dargestellt. Überdies ist zu Vergleichszwecken das 2 Tage alte Präparat A_1 [XIV]¹⁾ aufgenommen; es ist dies die Fällung einer Eisen(III)chloridlösung mit Ammoniak unter bestimmten Verhältnissen.

Die Bezeichnungsart in den Figuren ist die folgende: A : \times voll ausgezogen, B_1 : \circ strichpunktiert, B_2 : \circ voll, B_3 : \circ gestrichelt, C_1 : \bullet strichpunktiert, C_2 : \odot gestrichelt, A_1 [XIV]: \bullet voll. In diesen Figuren bedeutet n stets die Anzahl Mole Wasser, welche in dem Bodenkörper auf je 1 Grammatom Eisen enthalten ist.

Abgesehen von dem Präparat A [XXXVI] (vgl. oben) wurde während der Entwässerungen nirgends eine Wasserstoffentwicklung beobachtet.

3. Die Debyeogramme

sind in der gewohnten Weise unter Mithilfe von Z. HERRMANN und CH. SLONIM aufgenommen und in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

Verwendet wurde Eisenstrahlung. — Durchmesser der Kamera: 77,6 mm. — Spannung: 30000 Volt. — Stromstärke 7 bis 10 mA. — Belichtungszeit: durchschnittlich 4 Stunden. — Stäbchendicke: 1 mm. In der Fig. 2 bedeutet l den Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von dem betreffenden Interferenzstreifen.

Die Debyeogramme wurden an folgenden Präparaten erhalten: Nr. 1: Geglühtes Fe_2O_3 , hergestellt nach der Arbeitsvorschrift, der zu folge in der quantitativen analytischen Chemie Fe_2O_3 zur Auswaage vorbereitet wird. — Nr. 2: Präparat A = Eisen(II)oxydhydrat. — Nr. 3: Entspricht dem Präparat C_3 ; hier liegt also eine zwischen FeO und Fe_3O_4 befindliche Oxydations-

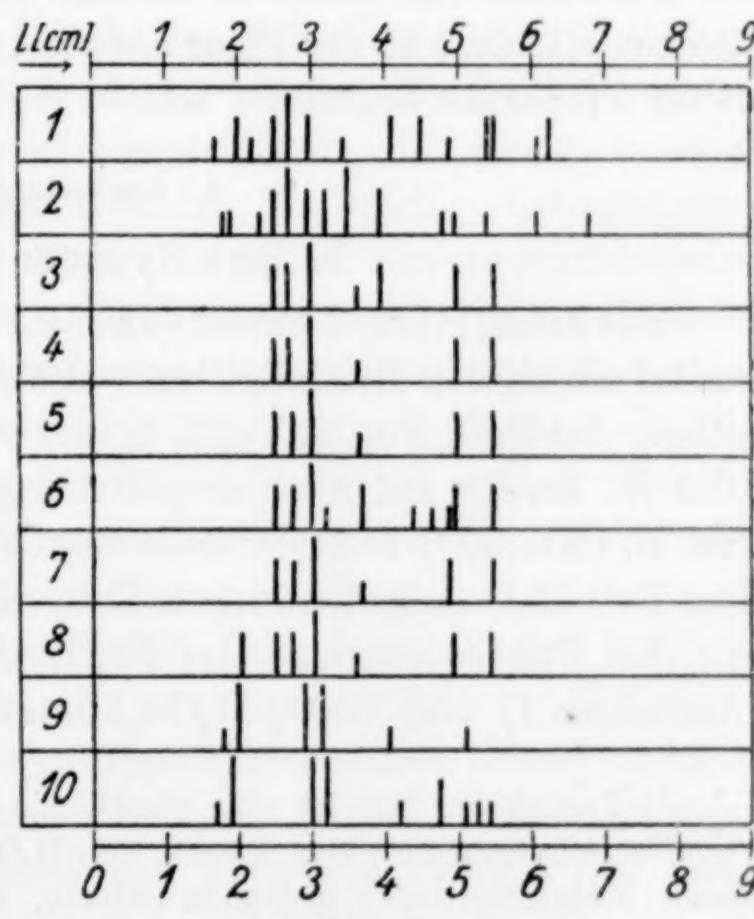


Fig. 2

¹⁾ XIV: G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 54, Tabelle 1.

stufe vor. — Nr. 4: Fe_3O_4 entsprechend der Herstellungsvorschrift des Präparats C_1 ; dieses Präparat ist somit entstanden durch Fällung einer der Oxydationsstufe des Fe_3O_4 entsprechenden Mischung von Fe^{++} - und Fe^{+++} -Ionen mit Ammoniak. — Nr. 5: Fe_3O_4 , entstanden entsprechend den Darstellungsvorschriften der Präparatenreihe B durch Oxydation von Eisen(II)oxydhydrat mit Luftsauerstoff. — Nr. 6: Fe_3O_4 von Kahlbaum. — Nr. 7: Herstellung und Zusammensetzung etwa entsprechend dem Präparat C_2 , also eine zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 liegende Oxydationsstufe. — Nr. 8 = Präparat B_4 , also die gleiche Oxydationsstufe wie bei Nr. 7, jedoch hergestellt nach den für die Präparatenreihe B zuständigen Herstellungsvorschriften. — Nr. 9: Präparat B_5 = gelbes Eisenoxydhydrat. — Nr. 10: Mineral Goethit aus Pribram.

Die meisten Präparate — etwa mit Ausnahme der Aufnahmen Nr. 1 und Nr. 10 — zeigen breite Linien. In der Fig. 2 ist niemals die ganze Breite derselben, sondern nur eine Mittellinie eingetragen. Nichtsdestoweniger vermuten wir, daß die Linienverschiebung, welche die Aufnahme des Minerals Goethit (Nr. 10) gegenüber dem gelben Eisenoxydhydrat in der Figur aufweist, durch die verschiedene Natur dieser Präparate begründet ist.

4. Auswertung¹⁾

A. Das System $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$

Das Eisen(II)oxyd-monohydrat = $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Präparat A [XXXVI]) besitzt ein eigenes Kristallgitter, welches verschieden von den Kristallgittern des FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (α und γ) und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ (α und γ) ist. Dies ist bereits auf röntgenspektroskopischem Wege von G. NATTA und E. CASAZZA²⁾ nachgewiesen worden. Ein Vergleich unseres von dem $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgenommenen Debyeogramms (Fig. 2, Aufnahme 2), mit den Debyeogrammen des Fe_3O_4 (Aufnahme 4, 5 und 6), Fe_2O_3 (Aufnahme 1) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aufnahme 9 und 10) bestätigt dies.

¹⁾ Vor kurzer Zeit ist eine eingehende Zusammenstellung der bisherigen Veröffentlichungen über das System $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und der zwischen diesen beiden Systemen liegenden Gebiete, sowohl in GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 59, Teil B, S. 114—137 (1929), als auch in ABEGG's Handbuch der Anorganischen Chemie 4. Bd., 3. Abt., 2. Teil. B, Liefg. 1, S. 40—43 und 222—259 (1930) erfolgt. Wir können daher die Hinweise auf die Beziehungen unserer Ergebnisse zu denen anderer Autoren auf das Notwendigste einschränken.

²⁾ G. NATTA u. E. CASAZZA, Atti Lincei. [6] 5 (1927), 807; G. NATTA, Gazz. 58 (1928), 355, 357.

Das Eisen(II)oxyd-monohydrat muß als eine stöchiometrische definierte Verbindung angesprochen werden. Der über die Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinausgehende Wassergehalt, den das Präparat auch nach dem Trocknen enthält, ist an sich gering (etwa 0,1 Mol H_2O) und wird nach Art eines adsorptiv gebundenen oder im Kristallgitter gelösten Wassers kontinuierlich abgegeben. Ist dieses über die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinausgehende Wasser entfernt, so erfolgt die weitere, bei konstantem Wasserdampfdruck vorgenommene Wasserabgabe bei einer in erster Näherung konstanten Temperatur, so daß in diesem Teil der Entwässerung auf das Vorhandensein zweier Phasen im Bodenkörper von nahezu konstanter Zusammensetzung und sonstiger nahezu konstanter Beschaffenheit geschlossen werden muß. Bei dem Wasserdampfdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ wird die Zersetzungstemperatur in dem Entwässerungsintervall $\text{FeO} \cdot 1,0 \text{ H}_2\text{O}$ bis $\text{FeO} \cdot 0,65 \text{ H}_2\text{O}$ mit einem schwachen Anstieg in den Grenzen 220 bis 234° und in dem Entwässerungsintervall von $\text{FeO} \cdot 0,65 \text{ H}_2\text{O}$ bis etwa $\text{FeO} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ in dem deutlich höheren Temperaturintervall 261 bis 277° gemessen. Vielleicht haben die Beobachtungen von O. PATTENHAUSEN¹⁾ über das elektrochemische Verhalten des Eisen(II)oxyd-monohydrates, denen zufolge die Entladung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in zwei Potentialstufen vor sich geht, mit diesen unseren Beobachtungen eine gemeinsame Ursache. Ein solcher diskontinuierlicher Sprung zwischen zwei nahezu konstanten Zersetzungstemperaturen ist von uns bisher bei den Oxydhydraten der zweiwertigen Metalle niemals beobachtet worden, insbesondere auch nicht bei den Systemen $\text{NiO}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoO}/\text{H}_2\text{O}$. Ist die Entwässerung einmal unter die Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ gesunken, so findet die weitere Wasserabgabe in der bekannten kontinuierlichen Weise statt, in welcher alle Oxydhydrate ihre letzten Anteile Wasser abgeben.

Ebensowenig wie die an dem Nickel(II)oxyd-monohydrat bei konstantem Wasserdampfdruck in sehr gut reproduzierbarer Weise gemessenen konstanten Zersetzungstemperaturen einem echten thermodynamischen Gleichgewichte entsprechen²⁾, ist es bei den an dem Eisen(II)oxyd-monohydrat gemessenen Zersetzungswerten der Fall: Die gemessenen Gleichgewichtsdrucke sind nicht reversibel. Es ist niemals gelungen, das $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch direkte Addition von $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ darzustellen. Die für die Reaktion $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ (flüssig)

¹⁾ O. PATTENHAUSEN, Dissertation, Technische Hochschule Dresden, 1914, S. 87.

²⁾ XXIV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 187.

→ $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ von MIXTER¹⁾ mit 4000 cal angegebene Wärmetönung würde bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ eine Zersetzung bereits bei etwa 60°C bedingen. Immerhin würde diese thermochemische Grundlage doch noch die Annahme eines — wenn auch sehr schmalen — Existenzgebietes für das $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zulassen. Aber auch ein solches schmales Existenzgebiet entspräche keinem endgültigen Zustand, indem das an das FeO chemisch gebundene H_2O mit der Zeit das FeO unter gleichzeitiger Wasserstoffabscheidung in eine höhere Oxydationsstufe überführt. Eine solche Reaktion ist schon bei etwa 200° von uns direkt beobachtet worden (vgl. Abschn. 2). Bei Zimmertemperatur ist sie allerdings nicht direkt beobachtbar, indem z. B. ein von der Luft vollkommen abgeschlossenes weißes Eisen(II)oxyd-monohydrat auch nach langer Aufbewahrung seine weiße Farbe unverändert beibehält. Aus den vorhandenen thermochemischen Daten bezüglich des Systems $\text{Fe}/\text{O}_2/\text{H}_2$ läßt sich aber mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß auch bei Zimmertemperatur das endgültige Gleichgewicht in der Richtung einer höheren Oxydationsstufe des Eisens liegt. Demnach käme dem Eisen(II)oxyd-monohydrat überhaupt kein stabiles Existenzgebiet zu; hierbei sollen diejenigen Systeme unberücksichtigt bleiben, die einen Überschuß von Wasserstoff in der Gasphase besitzen.

B. Das System $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$

Läßt man zu dem Eisen(II)oxyd-monohydrat (Präparat A [XXXVI]) in einer wäßrigen Aufschlämmung so viel Luft hinzutreten, daß diese das FeO ungefähr in Fe_3O_4 ($= \text{FeO}_{1,333}$) überführt, so erhält man schwarze Präparate, deren Debyeogramm identisch mit dem Debyeogramm des wasserfreien Magnetits Fe_3O_4 ist (vgl. in Fig. 2 die Aufnahmen Nr. 5 und Nr. 6). Da auch ein Niederschlag, der durch Fällung einer Eisensalzlösung mit dem Ionenverhältnis $\text{Fe}^{++}:\text{Fe}^{+++} = 1:2$ (Präparat C₁ [XXXVI]) entstanden ist, in bezug auf das Debyeogramm (vgl. Fig. 2, die Aufnahmen Nr. 4 und 6) und auch auf die Entwässerungskurve (vgl. z. B. in den Fig. 1a und 1b etwa die B_1 - oder B_2 -Kurve mit der Kurve C₁) die gleiche Charakteristik zeigt, so muß gefolgert werden, daß hier die zur Untersuchung gelangenden Präparate wesensgleich sind, gleichgültig ob sie durch Oxydation von Eisen(II)oxydhydraten oder direkt durch Fällung eines entsprechenden Ionengemisches von Fe^{++} und Fe^{+++} mit OH^- -Ionen entstanden sind.

Die Entwässerungskurven derjenigen Präparate, bei welchen die Oxydationsstufe des Eisens dem Werte $\text{FeO}_{1,333}$ ($= \text{Fe}_3\text{O}_4$) nahekommt

¹⁾ E. MIXTER, Sill. Journ. (4) 40 (1915), 23; Z. anorg. u. allg. Chem. 92 (1915), 385.

(Präparate B_1 , B_2 , C_1) zeigen, daß das gesamte festgehaltene Wasser der Menge nach geringer und wesentlich lockerer gebunden ist, als bei den Präparaten des Systems $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$ und des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Die Wasserabgabe erfolgt völlig kontinuierlich. Man wird also annehmen müssen, daß zumindest ein Teil des Wassers in dem Fe_3O_4 -Gitter gelöst enthalten ist. Bei dem Präparat B_1 [XXXVI] lassen sich die Ergebnisse des isobaren Wasserabbaues in dem Temperaturintervall von etwa 100 bis 300° durch die Gleichung $\ln p_0/p = 2/n$ wiedergeben.¹⁾ Die zugehörige osmotische Deutung würde besagen, daß die Verteilung der Wassermoleküle innerhalb des Kristallgitters so weit geht, daß das Wasser 1 Mol Fe_3O_4 als zwei osmotische Individuen (z. B. $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) wahrnimmt.

Läßt man ein solches Präparat unter Luftabschluß in einem allseitig geschlossenen Raum lagern, so wird sich hierbei die Bindung des Wassers immer mehr lockern, es werden stetig steigende Anteile des Wassers vollkommen ausgestoßen werden und die auf Grund der obigen osmotischen Gleichung berechneten Konstanten sinken unter den Wert 1 (z. B. Übergang des Präparates B_1 in das Präparat B_2). Der Endpunkt dieses Alterungsprozesses muß ein Magnetit sein, in dessen Gitter im Maximum nur so viel Wasser enthalten ist, als der Löslichkeit des Wassers im Magnetit unter den betrachteten Verhältnissen zukommt.

Es ist selbstverständlich, daß in einer solchen Alterungsreihe den jüngeren Produkten eine wesentlich höhere Aktivität zukommt als den älteren. So konnten wir uns überzeugen, daß ein jüngeres Präparat (das etwa dem Präparat B_1 entsprach), auf einer Glasplatte verteilt, sich an der Luft alsbald zu gelbbraunen Verbindungen des dreiwertigen Eisens aufoxidierte, während ein älteres Präparat (das etwa einem gealterten Präparat B_2 entsprach) die Fähigkeit verloren hat, unter den gleichen Bedingungen mit nachweisbarer Geschwindigkeit in diese Reaktion einzugehen.

C. Die Übergänge von dem System $\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$ zu dem System $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$

Solche Präparate, bei denen die durchschnittliche Oxydationsstufe des Eisens zwischen FeO und $\text{FeO}_{1,333}$ liegt, sind vor allem die Präparate B_3 und C_3 . Die Entwässerungskurve des Präparates B_3 verhält sich so, wie sich ein Gemisch von $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (etwa Präparat A) und frisch gefälltes $\text{FeO}_{1,333}$ (etwa Präparat B_1) bei dem Mischungs-

¹⁾ VI: G. F. HÜTTIG, Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem. 18 (1924), 17.

verhältnis von etwa 2:3 [Mol] in einem komplikationslosen Fall verhalten würde. Da überdies das Debyeogramm des Präparates *C*₃ (Fig. 2, Aufnahme Nr. 3) eine Superposition der Interferenzen des kristallisierten $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und des kristallisierten Fe_3O_4 darstellt, so kann auf dieser Grundlage nicht auf die Existenz von irgendwelchen Zwischenverbindungen gefolgert werden. Der ganze Sachverhalt macht es auch wenig wahrscheinlich, daß in diesem Oxydationsintervall die Präparate, welche durch Oxydation von $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entstanden sind (= Präparate *B*) wesensverschieden sind von denjenigen Präparaten, welche durch Fällung eines entsprechenden Ionengemisches dargestellt wurden (= Präparate *C*).

Die Richtung der Veränderungen, welche die Entwässerungskurven der Präparate bei steigender Oxydation in diesem Oxydationsintervall erleiden, ist in der Fig. 1a durch einen Pfeil veranschaulicht.

D. Die Übergänge von dem System $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ zu dem System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

können sich auf zwei völlig verschiedenen Wegen vollziehen:

a) Falls die Präparate so hergestellt werden, daß Eisenoxydhydrate mit niederm Sauerstoffgehalt durch Luft zu Präparaten mit dreiwertigem Eisen oxydiert werden, so entsteht das kristallisierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HÜTTIG und ZÖRNER, *l. c.*, *u. a.*). Während des Oxydationsvorganges liegt ein Gemisch des schwarzen, wasserhaltigen kristallisierten Fe_3O_4 und des gelbbraunen kristallisierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor. Ein Präparat, das sich in dem Oxydationsintervall zwischen $\text{FeO}_{1,333}$ und $\text{FeO}_{1,500}$ befindet (z. B. Präparat *B*₄) zeigt in seinem Debyeogramm (Fig. 2, Aufnahme Nr. 8) sowohl die Interferenzen des Fe_3O_4 als auch diejenigen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vgl. in Fig. 2 die Aufnahmen Nr. 8 mit Nr. 6 und 9). Auch bei dem bloßen Betrachten des Oxydationsvorganges mit dem Auge ist der diskontinuierliche Übergang von Schwarz in Braungelb auffällig.

b) Falls die Präparate so hergestellt werden, daß aus einer Eisen-salzlösung, welche mehr dreiwertige Eisenionen enthält, als dem Verhältnis $\text{Fe}^{++}:\text{Fe}^{+++} = 1:2$ entspricht, das Eisen mit Ammoniak gefällt wird, so enthält der Niederschlag wasserhaltiges Fe_3O_4 und amorphes Eisen(III)oxydhydrat. Wohl untersucht ist schon früher der Grenzfall (HÜTTIG und GARSIDE, *l. c.*, A. SIMON und TH. SCHMIDT¹) *u. a.* demzufolge eine Fällung von Fe^{+++} -Ionen mit Ammoniak einen

¹) A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Ergänzungsbd. der Koll.-Ztschr. 36 (ZSIGMONDY-Festschrift), S. 65ff.

amorphen Niederschlag von Eisen(III)oxydhydrat gibt. Diese Präparate zeigen ebenso, wie die wasserhaltigen Fe_3O_4 -Präparate eine kontinuierliche Wasserabgabe. Dementsprechend muß auch ein Gemisch beider, eine kontinuierliche Entwässerungskurve aufweisen. Dies ist in der Tat bei dem Präparat C_2 ($= \text{FeO}_{1,418}$) auch der Fall; die Entwässerungskurve bewegt sich zwischen den beiden Grenzfällen, nämlich dem wasserhaltigen Fe_3O_4 (Präparat C_1 oder B_2) und dem amorphen Eisen(III)oxydhydrat (Präparat A [XIV]). Im Einklang damit zeigen die hierher gehörenden Präparate im Debyeogramm (Fig. 2, Aufnahme Nr. 7) lediglich die Charakteristik des kristallisierten Fe_3O_4 .

Die Richtung der Veränderungen, welche die Entwässerungskurven der Präparate bei steigender Oxydation aufweisen, sind für den Fall b in der Fig. 1 b durch einen Pfeil gekennzeichnet. Ein Vergleich mit der Fig. 1 a zeigt, daß die Oxydationsstufe Fe_3O_4 ein Minimum in bezug auf die Menge und Festigkeit des angelagerten Wassers darstellt.

Es werden in dieser Arbeit für die untersuchten Systeme und deren gegenseitige Übergänge leitende Ordnungsprinzipien festgelegt. Innerhalb dieses Rahmens mag es bei den hier mitgeteilten Vorgängen labile, amorphe Zwischenprodukte geben, die von den von uns angewendeten Untersuchungsmethoden nicht erfaßt werden können.

Wir sind dem Verein der Freunde der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, insbesondere seinem Vorsitzenden Herrn Dr. h. c. JOSEF MAX MÜHLIG, für die große Unterstützung dieser und anderer Arbeiten zu herzlichem Danke verpflichtet.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1930.

Zur Kenntnis des Titanfluorkaliums K_2TiF_6 . II.

Von H. GINSBERG und G. HOLDER

Mit einer Figur im Text

Auf die Instabilität des wasserhaltigen Titanfluorkaliums an trockener Luft wiesen wir bereits hin.¹⁾ Da diese Beobachtung im Gegensatz zu den betreffenden bisherigen Literaturangaben²⁾ steht oder doch zum mindesten diese als ungenau hinstellt, waren noch etwas eingehendere Untersuchungen über das Existenzgebiet dieser Verbindung erforderlich.

I. Das Monohydrat $K_2TiF_6 \cdot H_2O$

Das Monohydrat wurde auf dem beschriebenen Wege (l. c.) nach mehrmaligem Umkristallisieren aus ganz reinen Salzlösungen durch „Verdunsten“ bei 50° C bis zur Sättigung gewonnen. Das noch feuchte Salz wurde dann in ganz dünnen Scheiben, die sich durch lockere Überlagerung der erhaltenen feinen, monoklinen Kristallschuppen gebildet hatten, hordenförmig aufgerichtet und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Der Gesamtwassergehalt war vorher bestimmt worden. Die Gewichtsabnahme wurde mittels einer empfindlichen Waage in bestimmten Zeitabständen verfolgt und die Ergebnisse dann graphisch ausgewertet. Die so erhaltene Kurvenschar der Fig. 1 gibt den Verlauf des Trocknungs- und Entwässerungsvorganges wieder.

Der diskontinuierliche Verlauf der Kurven läßt keinen Zweifel darüber, daß ein Monohydrat von der bekannten Formel $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ tatsächlich existiert. Die scharfen Knickpunkte liegen praktisch genau dort, wo sie gemäß der Formel rechnerisch zu erwarten sind. Ferner geht aus der Figur hervor, daß die Entwässerung quantitativ ist. Ein Trocknen der Präparate bei 100° C änderte an der Gewichtskonstanz nichts mehr. Die Analyse entsprach der zu erwartenden formelmäßigen Zusammensetzung des wasserfreien Salzes K_2TiF_6 .

Zwei andere Präparate des Monohydrates, die so weit wie möglich vom anhaftenden Wasser befreit waren, wurden im geschlossenen

¹⁾ H. GINSBERG u. G. HOLDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 407.

²⁾ Vgl. dazu auch die bereits mitgeteilte Literaturübersicht, l. c.

Raum an freier Luft aufbewahrt. Die Raumtemperatur war $24^\circ C$, der red. Barometerstand 745 ± 2 mm und die relative Luftfeuchtigkeit 59% . Nach sechs und mehr Stunden, je nach der Schichtung der Kristallschuppen, war Gewichtskonstanz erreicht. Diese wurde noch einige Tage lang nachgeprüft. Die Salze hatten jetzt folgende Zusammensetzung¹⁾:

Gefunden:		Nach der Formel zu erwarten:
7,03	7,10 % H_2O	6,97
18,68	18,58 % Ti	18,56
30,36	30,27 % K	30,30
(43,93)	(44,05) % F	44,17

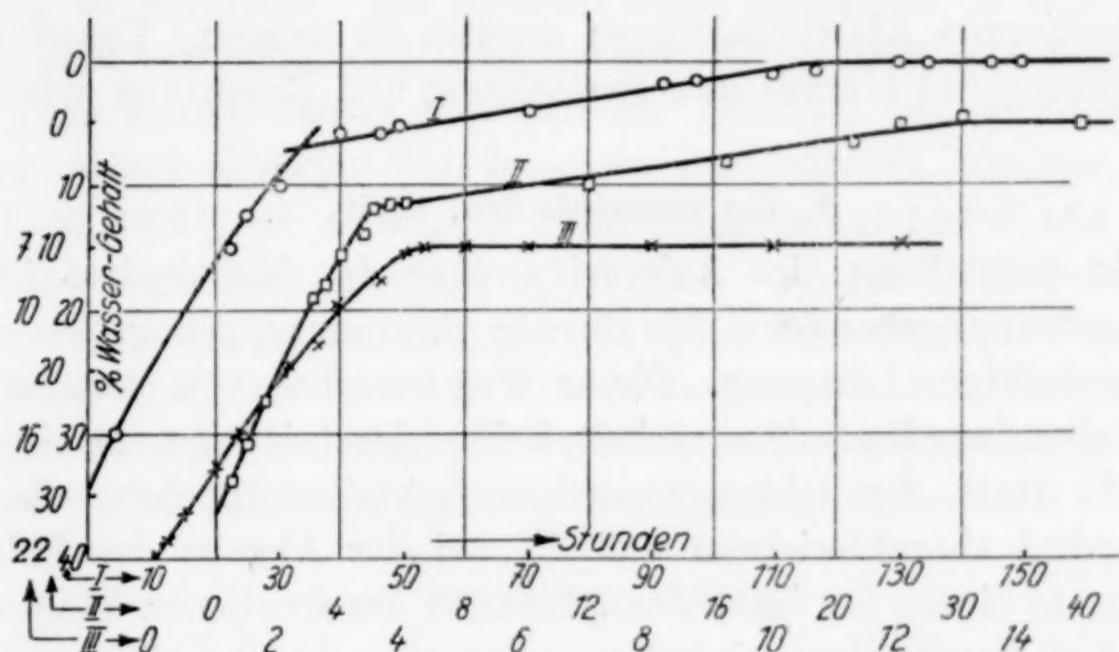


Fig. 1

I und II Trocknungs- und Entwässerungskurven des Titanfluorkaliums bis zum Anhydrid K_2TiF_6 ; über Phosphorpentoxyd, I 30 mm, II 750 mm.

III Trocknungskurven bis zum Monohydrat $K_2TiF_6 \cdot H_2O$. $24^\circ C$, 745 mm, 59% rel. Luftfeuchtigkeit.

Das Monohydrat ist demnach unter diesen Bedingungen an Luft beständig. Die Raumtemperatur ließ sich bei annähernd gleicher relativer Feuchtigkeit bis auf $30^\circ C$ steigern, ohne innerhalb einiger Stunden Kristallwasserabgabe feststellen zu können. Aber schon bei $32-35^\circ C$ und unter sonst gleichen Bedingungen hatte sich nach 48 Stunden das Monohydrat vollständig in das Anhydrid umgewandelt.

¹⁾ Analytische Methodik, I. c. S. 411. Beim Erhitzen gingen wir nur so weit, daß der Tiegelboden rotglühend wurde. Nach dem ersten Abrauchen wurde ein erbsengroßes Stück Ammoniumcarbonat in den Tiegel gegeben, bei aufliegendem Deckel einige Minuten weiter erhitzt, dieser dann gelüftet und verglüht. Gewichtskonstanz nach dreimaliger Operation. Auf diese Weise lassen sich Verluste mit Sicherheit vermeiden!

Die gesamten Gewichtsabnahmen entsprachen 6,60%, 7,20% und 6,85%. Das lufttrockene Präparat ließ bei der Analyse folgende Werte finden:

Gemäß der Formel K_2TiF_6 zu erwarten:

19,93 % Ti	19,95 % Ti
32,60 % K	32,58 % K
47,4 % F	47,48 % F

Also auch schon an freier, ruhender Luft bei einer Temperatur, die im Sommer nicht ungewöhnlich ist, gibt das Monohydrat allmählich sein Kristallwasser restlos ab. Man kann deshalb diese Verbindung nicht als Wägeform für analytische Arbeiten bezeichnen, ohne bestimmte Einschränkungen machen zu müssen. Unsere erste Beobachtung hat hiermit ihre Bestätigung und Ergänzung gefunden.

2. Das wasserfreie Salz, K_2TiF_6

Die Darstellung des Anhydrids über das Monohydrat ist im vorgehenden abgehandelt. Die direkte Gewinnung gelingt aus stark flußsäurehaltigen Lösungen. Dieser Weg ist schon von MARCHETTI¹⁾ beschrieben worden. Man erhält helle, durchsichtige, hexagonale Kristalle statt der seidenglänzenden Kristallschüppchen, die das Monohydrat charakterisieren und die bei der Abgabe des Kristallwassers auf einem der im ersten Abschnitt beschriebenen Wege zwar etwas von ihrem Glanz einbüßen, sonst aber erhalten bleiben.

Langsames Eindunsten der Lösungen von Titanfluorkalium in 20%iger, 30%iger und 40%iger Flußsäure führte stets zu der reinen wasserfreien Verbindung. Auch die ersten Kristalle, die beim Eindampfen den Mutterlösungen entnommen wurden, waren normal zusammengesetzt; zwar zeigten die Ti-Gehalte schon deutlich fallende Tendenz.

Beim Eindunsten einer 40%igen flußsäurehaltigen Titanfluorkaliumlösung auskristallisiert:

20,00 % Ti
32,48 % K
47,7 % F ²⁾

Desgl. aber Kristalle aus der eindampfenden heißen Lösung gefischt:

19,50 % Ti
32,54 % K
48,0 % F

Beim Abschrecken der heißen Lösungen jedoch wurden Salze erhalten, deren Analysen nicht mehr dem stöchiometrischen Verhältnis der Formel des normalen Titanfluorkaliums gehorchten.

¹⁾ MARCHETTI, Z. anorg. u. allg. Chem. **10** (1895), 66.

²⁾ Mittlerer Fehler bei der F-Bestimmung $\pm 0,2\%$, für die übrigen Daten $\pm 0,02\%$!

3. Flußsaure Verbindungen

In einem Fall hatten wir früher ein Salz gewonnen, dessen Teilanalyse die Hoffnung erweckte, eine reine Verbindung von der Formel $K_2TiF_6 \cdot HF$ isolieren zu können. Im Rahmen einer größeren Versuchsreihe mit dem Ziele, die Bildungsmöglichkeiten dieses sauren Salzes festzulegen, wurde gefunden, daß vor allen Dingen beim Abschrecken der an Titanfluorkalium nicht völlig gesättigten Lösungen Kristalle gewonnen werden, deren Titanoxydgehalt mehr oder weniger weit unter dem des normalen Salzes liegt. Die tiefsten Werte lagen im Mittel um 18,46% Ti (bei einer Verbindung $K_2TiF_6 \cdot HF$ wäre 18,42% zu erwarten). Die Schwankungen sämtlicher Analysenwerte lassen aber vermuten, daß diese Verbindung so nicht rein darstellbar ist. Alles deutet darauf hin, daß ein Gemisch des normalen und sauren Salzes ausfällt, wie beispielsweise folgende Analyse zeigt: 32,0% K, 18,6% Ti, 49,0% F. Beim Erhitzen auf 150° C ändert das Präparat seine Zusammensetzung nicht.¹⁾ — Auch bei Zugabe eines großen Überschusses an 40%iger, 32%iger und 20%iger Flußsäure zu reinem normalen Salz und wieder Verdampfen der Säure bis zur Trockne, fand keine Aufnahme von Flußsäure oder sonstige Änderung gegenüber der Zusammensetzung des Ausgangsstoffes statt.

4. Das Oxysalz, K_2TiOF_4

Man erhält es, wie schon berichtet (l. c.), beim Erhitzen des normalen Salzes. Unsicher ist bisher noch die bei dieser Zersetzung geltende Reaktionsgleichung. Die Frage lautet: ist die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich, oder entsteht direkt elementares Fluor unter Bildung der intermediären Verbindung K_2TiF_5 , welche sich dann sofort in die stabilere Form K_2TiOF_4 unter Aufnahme von Luftsauerstoff umsetzt? Die thermische Zersetzung wurde deshalb mit dem reinen wasserfreien Salz noch einmal wiederholt und zwar mit der Änderung, daß wir jetzt die Luft sehr sorgfältig trockneten. Der Aufbau der Apparatur war folgender:

Gasometer mit Luft — Waschflasche mit Glasfritte und konz. Schwefelsäure — zwei U-Rohre mit Bimsstein und konz. Schwefelsäure — zwei Chlorcalciumrohre — Elektrischer Röhrenofen mit gasdichter Porzellanröhre, in der sich das Platinschiffchen mit Substanz und am Schiffchen die Lötstelle des Thermoelements befand — endlich Waschflasche mit Schwefelsäure.

¹⁾ Titrimetrisch ließ sich einwandfrei überschüssiges F' feststellen, welches hiernach nur gebunden in Form eines ziemlich stabilen sauren Salzes vorliegen kann!

Auch unter diesen Verhältnissen ließen sich die früher erhaltenen Ergebnisse ausnahmslos reproduzieren. Es wandelte sich das normale Titanfluorkalium bei Temperaturen unter 500°C glatt in das Oxysalz um.¹⁾ Wenn man die Lufttrocknung in der oben beschriebenen Apparatur als vollkommen ansieht, muß bei diesem Zersetzungsprozeß elementares Fluor entstanden sein und damit wäre neben der bekannten thermischen Spaltung des Mangan(III)fluorids eine weitere Möglichkeit gegeben, Fluor ohne Elektrolyse zu gewinnen.

Zusammenfassung

1. In Übereinstimmung mit den älteren Literaturangaben existiert ein Titanfluorkalium mit 1 Mol Wasser. Dieses gibt aber sehr leicht sein Kristallwasser ab und geht schon bei einer Temperatur von 32°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% innerhalb 48 Stunden in das Anhydrid über.
2. Aus stark flußsäurehaltigen Lösungen gewinnt man beim vorsichtigen Eindunsten oder beim Herausfischen der ersten Kristalle aus eindampfender Lösung direkt das wasserfreie Salz, K_2TiF_6 , in Form von hell durchscheinenden, hexagonalen Kristallen.
3. Es gelang nicht, ein flußsaures Salz von der Formel $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{HF}$ rein darzustellen. Analysenergebnisse deuten darauf hin, daß eine Mischung von neutralem und saurem Salz in verschiedenen Verhältnissen ausfällt bzw. auskristallisiert.
4. Auch im sorgfältig getrockneten Luftstrom gelingt es, das normale, wasserfreie Titanfluorkalium thermisch zu zerlegen und zwar sehr wahrscheinlich unter Freiwerden von elementarem Fluor.

¹⁾ Da die erhaltenen Analysenergebnisse vollkommen mit den früheren Werten übereinstimmen, lassen wir es an dieser Stelle mit der nackten Feststellung der Tatsache bewenden. Es sei noch hinzugefügt, daß bei einer Glühtemperatur von $520 \pm 10^{\circ}\text{C}$ in strömender Luft der Abbau nach 19 Stunden bereits über das Oxysalz hinausging.

Lautawerk, den 15. Januar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1931.

Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkomponenten

Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen und ihre Bildungswärmen

Von WALTER HIEBER und HANS APPEL

Mit 4 Figuren im Text

Die Kenntnis der Bildungswärmen von Metallsalzverbindungen mit organischen Molekülkomponenten ermöglicht es, die Anschauungen über die Ursachen der mannigfaltigen Stabilitätsverhältnisse anorganisch-organischer Molekülverbindungen auf energetischer Grundlage zu präzisieren. Ausgehend von diesem Gesichtspunkt wurden bereits früher¹⁾ die molekularen Bildungswärmen von Kobalt(II)-Halogenidverbindungen mit Aminen ermittelt. Die Ergebnisse lassen sich — dem Vorgang von W. BILTZ und seiner Schule folgend — in einem sogenannten „Valenz-Affinitäts-Diagramm“, in dem die auf 1 g-Mol Amin bzw. auf eine Nebenvalenz gerechnete Wärmetönung in Kalorien gegen die Nebenvalenzzahl aufgetragen ist, zusammenfassen. Dadurch wird zugleich die Gültigkeit des sog. „Valenz-Energie- satzes“ auf diesem Gebiet, wie er für Ammoniakate oder intermetallische Verbindungen von W. BILTZ formuliert worden ist, illustriert. Auf Grund der Abhängigkeit der Bildungswärmen von sterischen Verhältnissen werden ferner bestimmte Rückschlüsse auf die Konstitution der betr. Komplexe des zweiseitigen Kobalts ermöglicht. Ringbildung ist so, wie die Messungen zeigten, mit besonders großer Bildungswärme pro 1 Mol Amin verbunden. Die Komplexe mit Hydrazin oder Äthylendiamin erweisen sich danach als zyklisch gebaut, während das aromatische o-Phenyldiamin nur koordinativ einwertig fungiert.

Da nun die Möglichkeit besteht, durch geeignete Variation der komplexbildenden Komponenten neue Gesichtspunkte zur Beurteilung des spezifischen valenzchemischen Verhaltens der Metalle und ihrer Salze zu gewinnen, ist in der vorliegenden Arbeit versucht worden, die Salzkomponente unter Beibehaltung der bei den

¹⁾ W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 97.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 196.

Messungen an Komplexsalzen des zweiwertigen Kobalts herangezogenen Amine zu ändern. Es wurden die Bildungswärmen der betr. Zink-Halogenidverbindungen bestimmt. Gleichzeitig sollten die Bildungswärmen der Aminkomplexe sowohl untereinander wie insbesondere auch zu den bekannten, zwischen Metallsalzen und Ammoniak obwaltenden Verwandtschaften in Beziehung gesetzt werden. Es waren daher die Verdampfungswärmen einiger der in Betracht kommenden Amine experimentell zu ermitteln, um gemeinsam die Wärmetönungen für die Bildung der Komplexe aus gasförmigem Amin und fester Salzverbindung zu erhalten.

Die bisherigen Ergebnisse werden im 4. Abschnitt dieser Abhandlung (S. 205 ff.) diskutiert.

I. Darstellung der Verbindungen

Für die vorzunehmenden Messungen der Wärmetönungen ist peinlichst auf die Reinheit der Substanzen zu achten. Es werden daher über den Herstellungsgang der Verbindungen, obwohl sie mit wenigen Ausnahmen bekannt sind, noch einige kurze Angaben gemacht. In den meisten Fällen, und besonders wenn die Salze kristallwasserhaltig sind, muß durch nachträgliches Erhitzen in der Trockenpistole bei verminderter Druck und unter Verwendung von Phosphorpentoxid als Trockenmittel entwässert werden.

Bei der Darstellung der reinen Zinkhalogenide ist vor allem auf sorgfältigen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu achten. Reinstes wasserfreies Zinkchlorid ist noch hygroskopischer als Phosphorpentoxid.

Wasserfreies Zinkchlorid wurde im wesentlichen nach der Methode von S. GRÜNAUER¹⁾ dargestellt. Man löst 40 g Zinkchlorid in 20 cm³ konz. Salzsäure und destilliert langsam im HCl-Strom das Wasser und die Säure ab. Sobald die Masse zähflüssig wird, ersetzt man den HCl-Strom durch trockenen Stickstoff und vertreibt das restliche Wasser. Nach dem Erstarren gibt die Schmelze das gelöste HCl-Gas spontan ab; durch kurzes Erhitzen im Stickstoffstrom werden die letzten Spuren von HCl vertrieben. Das noch flüssige Zinkchlorid wird in kleinen Mengen in Präparategläschchen gegossen und eingeschmolzen. Durchsichtige, glasige, oft auch porzellanartige Masse.

Wasserfreies Zinkbromid und Jodid werden durch Hochvakuumsublimation der zuvor über Schwefelsäure scharf getrockneten Halogenide erhalten. Die Halogenide werden evtl. aus Zinkoxyd und konz. Halogenwasserstoffsaure dargestellt.

¹⁾ S. GRÜNAUER, Z. anorg. Chem. 39 (1904), 431.

Di-Pyridin-Zinkhalogenide¹), $ZnX_2 \cdot 2C_5H_5N$ (X = Cl, Br, J). Die Chloridverbindung wird aus der konz. wässrigen, evtl. filtrierten Lösung von Zinkchlorid mit überschüssigem Pyridin dargestellt. Farblose Prismen.

Berechnet: Zn 22,20, Cl 24,09.
Gefunden: 22,13, 24,00.

Die Bromid- und Jodidverbindung erhält man durch Eintragen der Halogenide in heißes abs. Pyridin. Zur Reinigung wird aus Pyridin umkristallisiert. Farblose Prismen und Nadeln. Es gelang nicht, pyridinreichere Präparate zu erhalten.

Bromid: Berechnet: Zn 17,05, Br 41,70.
Gefunden: 17,02, 41,55.
Jodid: Berechnet: Zn 13,69, J 53,18.
Gefunden: 13,64, 53,12.

Di-Anilin-Zinkhalogenide²), $ZnX_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$. Aus der abs. alkoholischen Lösung unter Verwendung eines Überschusses von Anilin. Gut ausgebildete, seidenglänzende, farblose Prismen.

Chlorid: Berechnet: Cl 22,00, Gefunden: Cl 22,04.
Bromid: Berechnet: Br 38,86, Gefunden: Br 38,85.
Jodid: Gefunden: J 50,24, Gefunden: J 50,13.

Di-Hydrazin-Zinkhalogenide³), $ZnX_2 \cdot 2N_2H_4$. Die Chlorid- und Jodidverbindung wird aus der abs. alkoholischen Lösung der Salzkomponenten mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat gefällt. Man wäscht mit abs. Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum der Pistole bei 79° (Alkohol) unter Verwendung von P_2O_5 . Farblose, fein kristalline Pulver.

Chlorid: Berechnet: Zn 32,62, Gefunden: Zn 32,79.
Jodid: Berechnet: Zn 17,05, Gefunden: Zn 17,05.

Die Bromidwirkung wird vorteilhafter aus der konz. ammoniakalischen Lösung des Salzes mit 2 Mol Hydrazin erhalten. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade scheidet sich die Substanz in farblosen Nadeln ab.

Berechnet: Zn 22,59, Gefunden: Zn 22,63.

Mono-Äthylendiamin-Zinkhalogenide⁴), $ZnX_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$. Aus der abs. alkoholischen Lösung der Komponenten, Zinkhalogenid und Äthylendiaminmonohydrat, unter Verwendung eines Überschusses des Salzes. Bromid- und Jodidverbindung kristallisieren aus abs. Alkohol in farblosen Prismen. Die Zinkchloridverbindung scheidet sich zunächst als harzige Masse ab, die bald kristallin wird. Zur Reinigung wird sie mit heißem abs. Alkohol, in dem die Substanz sehr schwer löslich ist, digeriert. Unter dem Mikroskop kugelige, kristalline Aggregate.

Chlorid: Berechnet: Zn 33,29, Cl 36,12, Gefunden: Zn 33,25, Cl 35,84.
Bromid: „ Zn 22,91, Br 56,03, „ Zn 22,99, Br 55,91.
Jodid: „ Zn 17,24, J 66,92, „ Zn 17,24, J 66,72.

¹⁾ W. LANG, Ber. 21 (1888), 1578; R. VARET, Compt. rend. 112 (1891), 622; 124 (1897), 1156.

²⁾ D. TOMBECK, Compt. rend. 124 (1897), 961.

³⁾ H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 247.

⁴⁾ Bisher unbekannt.

Tri-Äthylendiamin-Zinkhalogenide¹⁾, $ZnX_2 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$. Man versetzt die konz. wäßrige Lösung der Zinkhalogenide mit einem Überschuß von Äthylendiaminmonohydrat. Der zuerst ausfallende Niederschlag löst sich sofort in überschüssigem Diamin auf. Beim Eindunsten kristallisiert die Substanz in farblosen Prismen. Im Gegensatz zu der Angabe von A. WERNER kristallisiert nur die Jodidverbindung ohne Kristallwasser, während das Bromid 1, das Chlorid 2 Mol Wasser enthält, das im Vakuum der Trockenpistole (wie bei den Hydrazinverbindungen) entfernt wird.

Chlorid:	Berechnet: Cl 22,41,	Gefunden: Cl 22,39.
Bromid:	„ Br 39,42,	„ Br 39,53.
Jodid:	„ J 50,83,	„ J 50,76.

Darstellung und Eigenschaften der o-Phenyldiaminverbindungen der Zinkhalogenide wurden bereits früher²⁾ beschrieben.

2. Versuche zur Konstitutionsermittlung der Mono- und Tri-o-Phenyldiaminverbindungen der Zinkhalogenide

Zur Feststellung von Zusammenhängen zwischen Konstitution und Bildungswärmen von Komplexen war es besonders bei den Salzverbindungen des o-Phenyldiamins notwendig, den Koordinationswert des Diamins experimentell zu ermitteln, da derselbe nicht von vornherein — wie sonst gewöhnlich bei Salzverbindungen mit Diaminen — eindeutig bestimmt ist. Dies geschah nach dem bereits früher²⁾ bei solchen Verbindungen verwandten Prinzip der Ammoniakaddition unter gleichzeitiger Verdrängung des Diamins in den in Tabelle 1 angeführten, bisher noch nicht untersuchten Fällen, einschließlich dem Mono-o-Phenyldiamin-Kobalt(II)-chlorid. Es wurde hierzu im allgemeinen das Eudiometer³⁾ benutzt, indem man auf die Substanzen Ammoniak geringen Überdrucks in bestimmter, während des Versuchs durch die stattfindende Absorption leicht meßbarer Menge einwirken ließ; in einigen wenigen Fällen wurde das sog. Durchströmungsverfahren, bei dem die Verbindungen in einem Jenaer Glasfilterrohr einem langsamen NH_3 -Strom ausgesetzt werden, angewandt. Das jeweils in Freiheit gesetzte Diamin wird mit Chloroform oder Äther ausgewaschen und die Gewichtsabnahme festgestellt (vgl. Tabelle 1 S. 197).

Völlig eindeutige Verhältnisse liegen hiernach nur bei den Verbindungen $ZnCl_2 \cdot 1\text{o-phen}$ und $ZnJ_2 \cdot 3\text{o-phen}$ vor: in der ersteren verdrängt Ammoniak genau nur die halbmolekulare Menge o-Phenylen-

¹⁾ A. WERNER, Z. anorg. Chem. 21 (1899), 223.

²⁾ W. HIEBER, CL. SCHLIESSMANN- u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 101 u. 89.

³⁾ I. e.

Tabelle 1

Verbindung	Angew. Substanz g	Aufgen. Ammoniak g	Mol. Ammoniak	Abnahme nach dem Waschen g	Mol. o-phen verdrängt
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,4124	0,0296	1,00	0,0000	0,00 ¹⁾
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,4124	0,1476	5,00	0,1152	0,62 ¹⁾
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,3662	0,0804	3,07	0,0466	0,280 ¹⁾
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,3662	0,1327	5,07	0,0895	0,51 ¹⁾
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,4028	0,0564	1,96	0,0130	0,07
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,2484	0,0618	3,48	0,0294	0,27
$\text{ZnCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	0,3428	0,0240	1,00	0,0764	0,50
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,2395	0,0102	1,37	0,1277	2,71
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,4246	0,0218	1,66	0,2264	2,84 ¹⁾
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,4959	0,0353	2,30	0,2922	3,00
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,2501	0,0201	2,59	0,1482	3,00
$\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,4390	0,0256	2,207	0,1545	2,1
$\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	0,7288	0,0198	1,03	0,1276	1,04

diamin, das hier somit koordinativ zweiwertig ist; in der Jodidverbindung fungiert dagegen das Diamin koordinativ einwertig, denn 1 Mol Ammoniak ersetzt die äquivalente Menge Diamin. Beim $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$, das zum Vergleich mituntersucht wurde, zeigt sich die früher mehrfach beobachtete Erscheinung, wonach die Verdrängung des Diamins erheblich hinter der Menge des addierten Ammoniaks zurückbleibt. Mehr als $\frac{1}{2}$ Mol o-Phenyldiamin wird überhaupt erst frei, wenn wenigstens bereits 5 Mol NH_3 addiert sind, d. h. zuerst lagert sich Ammoniak an, bis annähernd das Kobalt koordinativ gesättigt ist (5NH_3 neben fast 1 o-phen), erst dann erfolgt die endgültige Abdängung des Amins. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß dasselbe — im Gegensatz zur entsprechenden Zinkverbindung — nur eine Koordinationsstelle besetzt.

Bei den entsprechenden Verbindungen des Zink- und Kobalt(II)-chlorids mit je 1 Mol p-Phenyldiamin wiederholen sich bemerkenswerterweise die genau gleichen Verhältnisse. Während bei p-Phenyldiamin-Zinkchlorid, wie früher²⁾ nachgewiesen wurde, streng die halbmolekulare Menge Diamin gegen das aufgenommene Ammoniak verdrängt wird, nimmt die analoge Kobaltverbindung stets viel mehr Ammoniak auf als Diamin frei wird, z. B. von 0,3927 g $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{p-phen}$ wurden 0,0273 g NH_3 , entsprechend 0,97 Mol, absorbiert; der Gewichtsverlust nach dem Waschen mit Äther betrug dagegen nur 0,0100 g = 0,056 Mol p-phen. Die Verdrängung des Diamins tritt um so deutlicher hervor, je mehr Ammoniak bereits angelagert worden ist. Es ist hier offenbar nur eine Aminogruppe des Diamins mit dem Metallatom verbunden, im Gegensatz zur bimolekular gebauten Zinkverbindung.

¹⁾ = Durchströmungsversuche.

²⁾ W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 105.

Ein bisher noch nicht beobachteter Fall tritt schließlich beim $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$ auf. Aufnahme von relativ sehr wenig Ammoniak verursacht bereits die annähernd völlige Verdrängung des Diamins, das hiernach offenbar nur recht schwach gebunden ist; die Substanz ist extrem NH_3 -empfindlich. Ein Rückschluß auf die Konstitution dieser Verbindung ist hier erst möglich, wenn auch ihre Bildungswärme bekannt ist (S. 211).

Es wurden ferner die früher nicht ermittelten Molekularvolumina der Kobalt- und Zinkchloridverbindung mit 1o-Phenyldiamin bei 25° bestimmt und daraus die Raumbeanspruchung des o-Phenyldiamins subtraktiv berechnet.

Tabelle 2

Verbindung	d_{4}^{25}	Mol-Vol. (25°)	Mol-Vol. MeX_2	Vol. o-phen (subtraktiv)
$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	1,6136	147,48	38,6	108,8
$\text{ZnCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	1,8358	133,11	46,9	86,2
$\text{ZnBr} \cdot 3\text{o-phen}$	1,706	322,04	53,6	89,4
$\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	1,774	362,68	67,4	98,4
$\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{o-phen}$	1,5705 ¹⁾	446,28		94,7

Auffallend ist im Vergleich zu den früheren Ergebnissen²⁾ die außerordentlich starke Dilatation des Diaminvolumens in der Kobaltverbindung, die wiederum in erheblichem Gegensatz zu der besonders geringen Raumbeanspruchung des o-Phenyldiamins in der Zinkchloridverbindung steht. In beiden Fällen liegen noch nicht beobachtete Extremwerte vor. Dies lassen auch die anderen angeführten, im Hinblick auf die später angestellten Vergleiche neu bestimmten Volumwerte der Zinkbromid- und -jodidverbindungen erkennen.

Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Zusammenhang mit den Bildungswärmern der Verbindungen (S. 209).

3. Die kalorimetrischen Messungen

A. Bestimmung der Bildungswärmern der Komplexe mit dem Eiskalorimeter

Die Bildungswärmern der Halogenidverbindungen mit Aminen ergaben sich nach dem schon früher eingeschlagenen Verfahren aus

¹⁾ Der früher, l. c. S. 227, für diese Verbindung ermittelte höhere Dichtewert beruht auf einem Versehen und ist zu streichen.

²⁾ W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 225.

den Lösungswärmen der reinen Komponenten, Metallsalz und Amin, und der des Komplexes, wobei besonders darauf zu achten war, daß man stets zu gleichen Endzuständen nach der Lösung kommt. Es wurde das BUNSEN'sche Eiskalorimeter benutzt. Apparatur und Arbeitsmethodik wurden bereits eingehend beschrieben.¹⁾ Als Lösungsbzw. Zersetzungsmittel wurde stets 2 n-Salzsäure verwendet, die bei der Messung der Lösungswärmen der Komponenten mit den entsprechenden Zusätzen beschickt war. Für die Messungen genügte im allgemeinen, wie früher, $1/1000$ -Grammol der Salzverbindung, der Halogenide, und die dazu äquivalente Menge der Aminkomponente. Bei den Anilin- und Hydrazinverbindungen der Zinkhalogenide mußte jedoch zur Erreichung eines meßbaren Effektes bei der Lösung der Komplexverbindung von $3/1000$ — $4/1000$ Mol derselben ausgegangen werden. Beim Di-Anilin-Zinkjodid war trotzdem nur eine äußerst geringe Lösungswärme festzustellen, so daß möglicherweise ein relativ großer prozentualer Fehler für diese Teilmessung vorliegt, der jedoch auf das Endresultat der ganzen Bestimmung nur von unwesentlichem Einfluß ist.

Besondere Sorgfalt war auf das Einwägen der wasserfreien, überaus hygroskopischen Zinkhalogenide zu verwenden; es wurde hierzu im trockenen Stickstoffgegenstrom gearbeitet.

Tabelle 3

Lösungswärmen von Zinkhalogenidverbindungen und ihren Komponenten in Salzsäure

Einwaage		cm ³ Salzsäure		Eingesogenes Hg in mg (korr.)	Cal. pro Mol ²⁾
Substanz	g	2 n	Zusätze in $1/1000$ Mol		
ZnCl ₂ · 2 Anilin	0,3250	10,1	—	49,0	3,14
ZnCl ₂ · 2 Anilin	0,3304	10,3	—	49,5	3,12
ZnCl ₂	0,1546	11,3	2 Anilin	179,7	10,23
ZnCl ₂	0,1412	10,4	2 Anilin	165,0	10,28
2 Anilin	0,1892	10,2	1 ZnCl ₂	256,0	16,26
2 Anilin	0,2047	11,0	1 ZnCl ₂	275,4	16,17
ZnCl ₂ · 2 Pyridin	0,2960	10,1	—	25,2	1,63
ZnCl ₂ · 2 Pyridin	0,2945	10,0	—	24,9	1,61
ZnCl ₂	0,1205	8,9	2 Pyridin	143,3	10,47
ZnCl ₂	0,1444	10,6	2 Pyridin	171,3	10,44
2 Pyridin	0,1663	10,5	1 ZnCl ₂	278,7	17,11
2 Pyridin ¹⁾	0,1539	9,7	1 ZnCl ₂	257,0	17,04

¹⁾ l. c. (Anm. 1, S. 193).

²⁾ Bei den Aminen, bezogen auf die Molzahl, die der Zusammensetzung des Komplexes entspricht.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Einwaage		cm ³ Salzsäure		Einge-sogenes Hg in mg (korrig.)	Cal. pro Mol
Substanz	g	2 n	Zusätze in 1/1000 Mol		
ZnCl ₂ · 2 Hydrazin (³ /1000 Mol) ¹⁾	0,6137	10,2	—	125,3	7,92
„ „ „	0,6171	10,3	—	125,4	7,89
3ZnCl ₂	0,4278	10,5	3,2 Hydrazin	511,8	31,58
3ZnCl ₂	0,4501	11,0	3,2 Hydrazin	540,0	31,67
3,2 Hydrazin	0,2000	10,4	3ZnCl ₂	1519,8	94,34
3,2 Hydrazin	0,2004	10,4	3ZnCl ₂	1527,1	94,60
ZnCl ₂ · 1 Äthylendiamin	0,2037	10,4	—	157,0	9,77
ZnCl ₂ · 1 Äthylendiamin	0,1967	10,0	—	152,0	9,77
ZnCl ₂	0,1636	12,0	1 Äthylendiamin	192,5	10,35
ZnCl ₂	0,1800	12,9	1 Äthylendiamin	210,5	10,29
1 Äthylendiamin	0,0636	10,6	1 ZnCl ₂	439,6	30,10
1 Äthylendiamin	0,1257	20,9	1 ZnCl ₂	982,9	30,33
ZnCl ₂ · 3 Äthylendiamin	0,3186	10,1	—	698,0	44,77
ZnCl ₂ · 3 Äthylendiamin	0,3190	10,1	—	697,0	44,65
ZnCl ₂	0,1690	12,4	3 Äthylendiamin	203,9	10,61
ZnCl ₂	0,1426	10,5	3 Äthylendiamin	174,0	10,74
3 Äthylendiamin	0,1875	10,4	1 ZnCl ₂	1455,8	90,34
3 Äthylendiamin	0,1931	10,7	1 ZnCl ₂	1502,7	90,55
ZnCl ₂ · 1 o-phen	0,2607	10,7	—	86,9	5,26
ZnCl ₂ · 1 o-phen	0,2461	10,1	—	81,7	5,24
ZnCl ₂	0,1348	9,9	1 o-phen	158,6	10,35
ZnCl ₂	0,1408	10,3	1 o-phen	166,4	10,40
1 o-phen	0,1109	10,3	1 ZnCl ₂	119,3	7,51
1 o-phen	0,1064	9,8	1 ZnCl ₂	114,3	7,50
ZnCl ₂ · 6 o-phen	0,7840	10,0	—	624,4	40,35
ZnCl ₂ · 6 o-phen	0,7923	10,1	—	630,8	40,34
ZnCl ₂	0,1634	12,0	6 o-phen	205,2	11,05
ZnCl ₂	0,1458	10,7	6 o-phen	180,4	10,89
6 o-phen	0,6252	9,6	1 ZnCl ₂	661,3	44,28
6 o-phen	0,6612	10,2	1 ZnCl ₂	701,5	44,45
ZnBr ₂ · 2 Anilin (⁴ /1000 Mol)	1,6481	15,1	—	68,2	4,40
„ „ „	1,6672	15,2	—	69,1	4,40
4 ZnBr ₂	0,8828	14,7	4,2 Anilin	562,0	37,02
4 ZnBr ₂	0,9102	15,2	4,2 Anilin	575,6	36,78
4,2 Anilin	0,7544	15,2	4 ZnBr ₂	1002,4	63,86
4,2 Anilin	0,7520	15,2	4 ZnBr ₂	1006,0	64,30
ZnBr ₂ · 2 Pyridin	0,3882	10,1	—	+31,1	-1,98
ZnBr ₂ · 2 Pyridin	0,3814	10,0	—	+30,8	-2,00
ZnBr ₂	0,2250	10,0	2 Pyridin	141,0	9,11
ZnBr ₂	0,2305	10,2	2 Pyridin	145,5	9,18
2 Pyridin	0,1590	10,1	1 ZnBr ₂	265,0	17,01
2 Pyridin	0,1589	10,1	1 ZnBr ₂	265,4	17,05
ZnBr ₂ · 2 Hydrazin (⁴ /1000 Mol)	1,1472	9,9	—	29,6	1,93
„ „ „	1,1528	10,0	—	30,4	1,97

¹⁾ Verwendung von ³/1000 Mol zur Einwaage und den entsprechenden Mengen der Komponenten zur Erreichung eines gut meßbaren Effektes. Vgl. oben.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Einwaage		cm ³ Salzsäure		Einge-sogenes Hg in mg (korr.)	Cal. pro Mol
Substanz	g	2 n	Zusätze in 1/1000 Mol		
4ZnBr ₂	0,9518	10,6	4,2 Hydrazin	650,9	39,77
4ZnBr ₂	0,8282	9,2	4,2 Hydrazin	570,5	40,06
4,2 Hydrazin	0,2789	10,9	4 ZnBr ₂	2131,0	126,50
4,2 Hydrazin	0,2740	10,7	4 ZnBr ₂	2075,4	125,40
ZnBr ₂ · 1 Äthylendiamin	0,2930	10,3	—	136,2	8,56
ZnBr ₂ · 1 Äthylendiamin	0,2876	10,1	—	133,5	8,55
ZnBr ₂	0,2224	9,9	1 Äthylendiamin	138,5	9,06
ZnBr ₂	0,2432	10,8	1 Äthylendiamin	151,3	9,05
1 Äthylendiamin	0,0648	10,8	ZnBr ₂	513,4	30,73
1 Äthylendiamin	0,1160	19,3	ZnBr ₂	915,2	30,60
ZnBr ₂ · 3 Äthylendiamin	0,4060	10,0	—	635,8	40,99
ZnBr ₂ · 3 Äthylendiamin	0,4082	10,1	—	636,2	40,80
ZnBr ₂	0,1789	7,9	3 Äthylendiamin	120,0	9,75
ZnBr ₂	0,2545	11,3	3 Äthylendiamin	170,4	9,74
3 Äthylendiamin	0,1855	10,3	1 ZnBr ₂	1456,0	91,33
3 Äthylendiamin	0,1823	10,1	1 ZnBr ₂	1438,0	91,78
ZnBr ₂ · 3 o-phen	0,5627	10,2	—	200,6	12,65
ZnBr ₂ 3 o-phen	0,5494	10,0	—	193,6	12,50
ZnBr ₂	0,2012	8,9	3 o-phen	134,0	9,68
ZnBr ₂	0,3373	15,0	3 o-phen	225,1	9,70
3 o-phen	0,3413	10,5	1 ZnBr ₂	366,2	22,46
3 o-phen	0,3390	10,5	1 ZnBr ₂	361,6	22,33
ZnJ ₂ · 2 Anilin	0,5022	9,9	—	+6,6	-0,43
ZnJ ₂ · 2 Anilin (4/1000 Mol) ¹⁾	2,0077	14,9	—	+4,2	-0,27
ZnJ ₂	0,3200	10,0	2 Anilin	96,0	6,18
ZnJ ₂	0,3302	10,3	2 Anilin	98,4	6,14
2 Anilin	0,1862	10,0	1 ZnJ ₂	243,6	15,72
2 Anilin	0,2133	11,5	1 ZnJ ₂	279,9	15,77
ZnJ ₂ · 2 Pyridin	0,4781	10,0	—	+70,2	-4,52
ZnJ ₂ · 2 Pyridin	0,4728	9,9	—	+69,4	-4,52
ZnJ ₂	0,2933	9,2	2 Pyridin	91,8	6,45
ZnJ ₂	0,3478	10,9	2 Pyridin	109,8	6,51
2 Pyridin	0,1596	10,1	1 ZnJ ₂	273,0	17,46
2 Pyridin	0,1666	10,5	1 ZnJ ₂	285,3	17,48
ZnJ ₂ · 2 Hydrazin (2/1000 Mol)	0,7669	10,0	—	37,1	2,39
” ” ”	1,3987	18,3	—	66,4	2,35
2ZnJ ₂	0,6804	10,7	2,2 Hydrazin	211,1	12,79
2ZnJ ₂	1,3107	20,5	2,2 Hydrazin	408,3	12,84
2,2 Hydrazin	0,1193	9,3	2ZnJ ₂	919,6	63,79
2,2 Hydrazin	0,2828	22,1	2ZnJ ₂	2197,1	64,29
ZnJ ₂ · 1 Äthylendiamin	0,3885	10,3	—	118,1	7,45
ZnJ ₂ · 1 Äthylendiamin	0,3793	10,0	—	114,6	7,40
ZnJ ₂	0,3472	10,9	1 Äthylendiamin	105,1	6,24
ZnJ ₂	0,3149	9,8	1 Äthylendiamin	95,0	6,22
1 Äthylendiamin	0,0615	10,2	1 ZnJ ₂	493,1	31,10
1 Äthylendiamin	0,0652	10,8	1 ZnJ ₂	520,3	30,96

¹⁾ Vgl. hierzu die Bemerkung S. 199.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Einwaage		cm ³ Salzsäure		Einge-sogenes Hg in mg (korrig.)	Cal. pro Mol
Substanz	g	2 n	Zusätze in 1/1000 Mol		
ZnJ ₂ · 3Äthylendiamin	0,5086	10,2	—	592,6	37,57
ZnJ ₂ · 3Äthylendiamin	0,5158	10,3	—	598,9	37,44
ZnJ ₂	0,3408	10,7	3Äthylendiamin	111,9	6,77
ZnJ ₂	0,2405	7,5	3Äthylendiamin	78,6	6,74
3Äthylendiamin	0,1919	10,6	1ZnJ ₂	1519,7	92,12
3Äthylendiamin	0,1898	10,5	1ZnJ ₂	1504,0	92,20
ZnJ ₂ · 3o-phen	0,6558	10,2	—	165,5	10,48
ZnJ ₂ · 3o-phen	0,6585	10,3	—	165,5	10,44
ZnJ ₂	0,3636	11,4	3o-phen	116,0	6,57
ZnJ ₂	0,4392	13,8	3o-phen	139,0	6,52
3o-phen	0,3547	10,9	1ZnJ ₂	381,0	22,48
3o-phen	0,3376	10,4	1ZnJ ₂	360,8	22,37

B. Bestimmung von Verdampfungswärmen von Aminen mit Hilfe des Eiskalorimeters

Zur Messung der Verdampfungswärmen bei 0° erwies sich das Eiskalorimeter, in das die unten beschriebene Apparatur eingesetzt

wird, als hervorragend sicherer Apparat. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip ähnlich der von C. DIETERICI¹⁾ benutzten; es mußte jedoch eine Reihe z. T. sehr wesentlicher Abänderungen vorgenommen werden, die die Vorrichtung erst allgemeiner, insbesondere auch zur Bestimmung von Verdampfungswärmen von bei 0° schwerer flüchtigen Stoffen, verwendungsfähig machten.

Die Verdampfungsapparatur besteht aus dem dünnwandigen Verdampfungsgefäß *V* (Fig. 1), das durch Schliff mit dem Rohr *R* verbunden ist, welches zu den Absorptionsgefäßen *A*₁ und *A*₂ führt. Der Durchmesser des Verdampfungsgläschens *V* war so zu wählen, daß das-

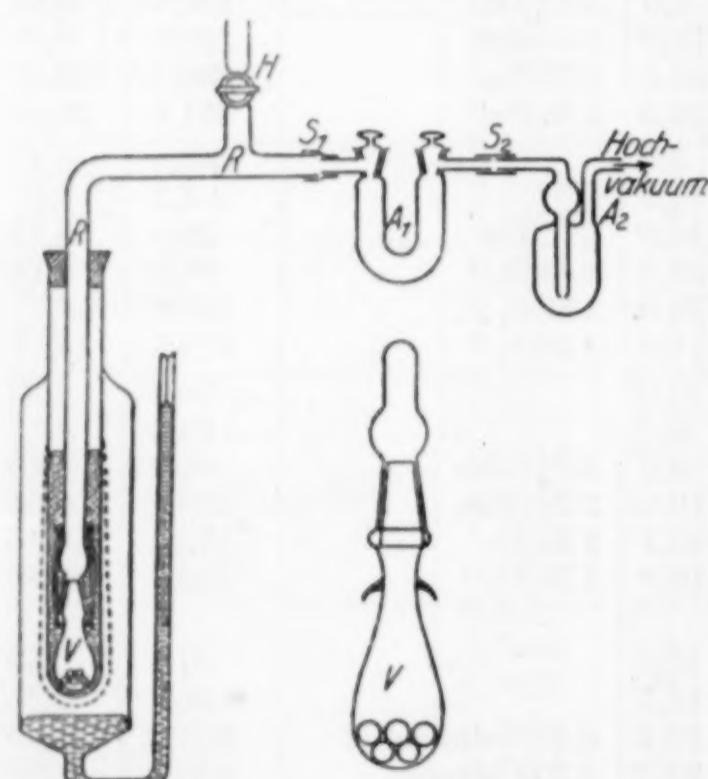


Fig. 1

selbe bequem in das Reaktionsrohr des Kalorimeters paßt (größter

¹⁾ C. DIETERICI, Wied. Ann. d. Phys. **37** (1889), 494.

innerer Durchmesser 12 mm). Als Absorptionsgefäß erwies sich nach verschiedenen Vorversuchen ein kleines U-Rohr als zweckmäßig; ein zweites Absorptionsgefäß A_2 ist als Blasenzähler ausgebildet und dient gleichzeitig zur Kontrolle des Vakuums. Zur Erzeugung des Hochvakuums wurde eine Quecksilberstufenstrahlpumpe verwendet. Der Hahn H ist mit einer Trockenapparatur verbunden und dient zur Aufhebung des Vakuums nach Abschluß des Versuchs.

Als Absorptionsflüssigkeit verwendet man im Hochvakuum vorerhitzte konz. Schwefelsäure. Die Absorptionsleistung wird durch Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche der Schwefelsäure ganz erheblich gesteigert. Das U-Rohr A_1 wird daher mit Glasringen beschickt, über die 1—2 cm³ konz. Schwefelsäure durch Schütteln verteilt werden. Das Gewicht des ganzen U-Rohres samt Füllung übersteigt nicht 50 g.

Mit dieser Vorrichtung ergaben sich zwar bereits exakte Werte, die Verdampfung geht aber in den meisten Fällen noch äußerst langsam vor sich. Es wurde daher auch die Verdampfungsfläche durch Einbringen weniger Glaskugeln in das kleine Gläschen V erheblich vergrößert. Die Verdampfung gleicher Substanzmengen erfolgt so oft zehnmal schneller als ohne Anwendung dieses kleinen Kunstgriffes (Tabelle 4, Versuch 1 und 2). Hierdurch wird es nicht nur ermöglicht, die Verdampfungswärme relativ schwerer flüchtiger Stoffe bei 0° noch zu bestimmen, sondern gleichzeitig wird auch die Genauigkeit der Messung infolge der über kürzere Zeit zu berechnenden Gangkorrektur des Kalorimeters erhöht.

Das Eiskalorimeter wurde für die Messungen der Verdampfungswärmen mit einem möglichst langen, jedoch schwächeren Eiskern versehen. Ferner muß die Quecksilbermenge im Reaktionsrohr des Kalorimeters¹⁾ entsprechend vermehrt werden, um möglichst vollkommenen und raschen Wärmeausgleich im Kalorimeter herbeizuführen und damit das Zustandekommen nennenswerter Temperaturdifferenzen zwischen dem verdampfenden Amin und dem Eis des Kalorimeters zu vermeiden.²⁾ Der Quecksilberzylinder endet mit der Höhe des Eiskerns. Schließlich ist darauf zu achten, daß das Kalorimeter möglichst geringen und namentlich konstanten Gang zeigt, da die Messungen — je nach der Flüchtigkeit des zu verdampfenden Stoffes — mitunter mehrere Stunden dauern. Der Gang übersteigt

¹⁾ W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, I. c. S. 106.

²⁾ Vgl. hierüber die Überlegungen bei C. DIETERICI, I. c.

nie 1 mg Quecksilber pro Stunde. Schwankungen desselben waren nicht zu beobachten.

Ausführung der Messungen. In das mit Schliffkappe versehene Verdampfungsgläschen V wird das reine, sorgfältig getrocknete Amin aus einer Feinbürette unter Ausschluß von Kohlensäure und Feuchtigkeit eingewogen. Inzwischen wird das Rohr R bei S_1 mit einem P_2O_5 -Rohr versehen und peinlichst von Feuchtigkeit befreit; hierauf setzt man das Verdampfungsgefäß mit Hilfe von Gummibändern an. Nach dem üblichen Vorkühlen auf 0° entsprechend der früher beschriebenen Arbeitsweise wird die Apparatur in das Eiskalorimeter eingebbracht und mit einem Stopfen an der Öffnung des Reaktionsrohres befestigt. Die genau tarierten Absorptionsgefäße werden nun angeschlossen, und endlich stellt man (unter Zwischenschaltung eines Hahnes) die Verbindung mit der Quecksilberpumpe her. Nach Feststellung der Gangkonstanz werden die stets geschlossenen Hähne des U-Rohres geöffnet und allmählich das Vakuum erzeugt.

Der Verdampfungsvorgang läßt sich an der Bildung von (saurem) Aminsulfat im U-Rohr sehr gut verfolgen. Ist die an den Glasringen haftende Schwefelsäure mit Aminsalz bedeckt, so wird dieses durch einfaches Kippen um die Achse $S_1 S_2$ weggelöst, wodurch zugleich die Glasringe neu mit Säure benetzt werden. Alle 30 Minuten wird das ausgedrückte Quecksilber gewogen. Bei leichter flüchtigen Substanzen, wie Wasser oder Pyridin, von denen innerhalb kurzer Zeit die ganze eingewogene Menge von 0,2—0,3 g verdampft, ist das Ende des Verdampfungsprozesses direkt daran zu erkennen, daß keine weitere Gewichtszunahme des an die Saugspitze angesetzten Quecksilbernäpfchens eintritt; es wurde dann lediglich wieder die Gangkonstanz kontrolliert. Bei schwerer flüchtigen Aminen, wie Äthylendiamin, wurde der Versuch, nachdem eine gut feststellbare Menge Quecksilber ausgetreten war, einfach durch Schließen des zur Pumpe führenden Hahnes abgebrochen und wie üblich die Gangkonstanz festgestellt (wobei also in der Apparatur Hochvakuum herrschte).

Ist die kalorimetrische Messung beendet, so wird das Vakuum in der Apparatur durch den Hahn H vorsichtig aufgehoben und die verdampfte Menge Substanz schließlich durch Wägung des U-Rohres festgestellt. Diese Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes A_1 wurde prinzipiell durch die entsprechende Gewichtsabnahme des Verdampfungsgläschens V kontrolliert, wodurch eine erhebliche Sicherheit des Meßverfahrens gewährleistet wird. Naturgemäß

ließ sich keine absolute Übereinstimmung der beiden Gewichtsdifferenzen erzielen, jedoch waren die Schwankungen nie größer als 0,5 bis 1,0 mg. Eine Gewichtszunahme des Blasenzählers A_2 trat nie ein; die Absorption im U-Rohr war vollkommen.

In der Tabelle 4 sind die Mittelwerte aus den festgestellten Gewichtsänderungen des Verdampfungs- und Absorptionsgefäßes eingesetzt. Die ganze Versuchsanordnung wurde durch Bestimmung der Verdampfungswärme des Wassers geprüft. — Beim Anilin ging trotz aller Maßnahmen die Verdampfung so langsam vonstatten, daß eine Messung bei 0° nicht möglich war. Auch die exakte Tensionskurve für Anilin, aus der sich die Verdampfungswärme bei 0° extrapolieren ließe, ist noch unbekannt und soll erst aufgenommen werden.

Tabelle 4

Verdampfungswärmen von Pyridin, Äthylendiamin und Hydrazin bei 0°

Versuchs-Nr.	Verdampfte Menge Amin in g	Ausgestoß. Hg in mg (korr.)	Dauer in Min.	Cal./Mol	Bemerkungen
I	Pyridin 0,1703	342,0	240	10,25	Ohne Glaskugeln (in V)
II	0,1991	398,9	30	10,23	Mit Glaskugeln (in V)
III	0,2360	469,8	40	10,16	
				<u>10,21</u> ± 0,05	
IV	Äthylendiam. 0,1880	780,8	260	16,11	Mit Glaskugeln (in V)
V	0,1530	640,0	190	16,22	Mit Glaskugeln (in V)
VI	0,1676	695,8	240	16,10	Mit Glaskugeln (in V)
				<u>16,14</u> ± 0,08	Feste Subst. verdampft (Smp. + 8,5°)
VII	Hydrazin 0,2689	1501,6	120	11,55	Mit Glaskugeln (in V)
VIII	0,2638	1459,0	170	11,44	Mit Glaskugeln (in V)
IX	0,2693	1501,0	240	11,53	Mit Glaskugeln (in V)
				<u>11,50</u> ± 0,06	Flüss. Subst. verdampft (Smp. + 1,4°)
Kontroll-versuch	Wasser 0,3090	2854,0	140	10,74	Lit. 0,71 ¹⁾

4. Versuchsergebnisse

Die kalorimetrisch ermittelten molekularen Bildungswärmen der kristallisierten Komplexe aus ihren Komponenten bei 0° sind in der folgenden Tabelle als Mittelwerte aus den vorgenommenen Messungen enthalten. Der wahrscheinliche Fehler liegt im allgemeinen

¹⁾ C. DIETERICI, Ann. d. Phys. 16 (1905), 912.

unterhalb $\pm 0,5\%$. — Die Salzverbindungen des o-Phenylen-diamins sind aus den unten dargelegten Gründen im 2. Teil des Abschnittes (vgl. Tabelle 6) unter sich zusammengestellt.

Tabelle 5

Molekulare Bildungswärmen von Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen aus ihren Komponenten

Substanz	B.W. ¹⁾ aus Salz und flüssigem Amin bei 0° in Cal.		B.W. bezogen auf Salz und gasförmiges Amin pro Nebenvalenz (bei 0°)	
	für 1 Mol Verbindung	für 1 Nebenvalenz	Zinksalzverbindungen	analoge Co(II)-salzverbindungen
ZnCl ₂ · 2 Anilin	23,35	11,68	21,88	19,13
ZnBr ₂ · 2 Anilin	24,15	12,08	22,28	19,91
ZnJ ₂ · 2 Anilin ²⁾	22,34	11,17	21,37	20,93
ZnCl ₂ · 2 Pyridin	25,92	12,96	23,17	22,57
ZnBr ₂ · 2 Pyridin	28,17	14,09	24,30	23,05
ZnJ ₂ · 2 Pyridin	28,47	14,24	24,45	23,52
ZnCl ₂ · 1 en	30,77	15,39	23,46	24,18
ZnBr ₂ · 1 en	31,17	15,59	23,66	—
ZnJ ₂ · 1 en	29,83	14,92	22,99	—
ZnCl ₂ · 3 en	56,42	9,40	17,47	18,79
ZnBr ₂ · 3 en	60,41	10,07	18,14	20,02
ZnJ ₂ · 3 en	61,41	10,24	18,31	20,30
ZnCl ₂ · 2 Hydrazin	39,40	9,85	15,60	15,83
ZnBr ₂ · 2 Hydrazin	40,98	10,25	16,00	16,35
ZnJ ₂ · 2 Hydrazin	37,25	9,31	15,06	—
CoCl ₂ · 4 Pyridin	Co(II)-Komplexe ohne Analogon zum Zink		18,94	
CoBr ₂ · 4 Pyridin				
CoJ ₂ · 6 Pyridin				
CoBr ₂ · 1,5 en				

In der dritten Spalte sind die Wärmemengen angegeben, die im Mittel pro 1 g-Mol Amin bzw. bei den koordinativ zweiwertigen Diaminen, Hydrazin und Äthylendiamin, pro einer Nebenvalenz geliefert werden. Ferner sind (Spalte 4 und 5) die mit der Entstehungsreaktion aus gasförmigem Amin und Zinksalz verbundenen Wärmemengen pro einer Nebenvalenz aufgeführt, die sich aus den nebenstehenden Werten der dritten Spalte durch Addition der molekularen (bzw. für die Diamine der halbmolekularen) Verdampfungswärme der betr. Aminkomponente ergeben. Ihnen wurden noch zum Vergleich die entsprechenden Werte für die Kobalt(II)-salze³⁾ an die Seite gestellt.

¹⁾ B.W. = Bildungswärme.

²⁾ Diese Messung ist mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm 1\%$ behaftet; vgl. S. 199.

³⁾ W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 114.

Die Kenntnis der molekularen Verdampfungswärme der Amine war für die vergleichende Gegenüberstellung der Stabilitätsverhältnisse der kristallisierten Komplexe mit verschiedenen Aminen und mit den bekannten Verhältnissen der betr. Ammoniakate von grundlegender Bedeutung; denn es werden damit in allen Fällen die bei der Bildung des Komplexes aus **gasförmigem Amin** und Salz bei 0° gelieferten Wärmemengen erhalten. Da die Verdampfungswärme eine Funktion der Temperatur ist, war es besonders wertvoll, daß in einigen Fällen ihre direkte experimentelle Ermittlung bei 0° möglich war. Der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme ist zwar im allgemeinen gering; immerhin beträgt beim Pyridin der Unterschied in der molekularen Verdampfungswärme beim Siedepunkt (116°, 8,1 Cal) und bei 0° (10,2 Cal) 2,1 Cal. Für Anilin mußte vorläufig die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt (184°) 10,2 Cal eingesetzt werden, da weder eine zuverlässige Extrapolation auf 0°, noch die direkte kalorimetrische Messung des Wertes möglich war (S. 205). Die für die Anilinverbindungen aus gasförmigem Amin und Salz für 0° angeführten Wärmetönungen stellen daher Minimalwerte (mit etwa —2 Cal) dar.

Die im Vergleich zu den Ammoniakaten und den anderen Aminsalzverbindungen mit flüssigen Aminen besonders kleinen Wärmetönungen bei den o-Phenylendiamin-Verbindungen (S. 210, Tab. 6) beruhen wesentlich nur darauf, daß sich hier das Amin im kristallisierten Zustand befindet. Diese Komplexe schalten daher für die Gegenüberstellung zunächst aus, da die Sublimationswärme des o-Phenylendiamins vorläufig noch unbekannt ist; sie werden am Ende dieses Abschnitts lediglich unter sich verglichen.

Die Ergebnisse sind in den „Valenz-Affinitätsdiagrammen“ (Fig. 2 und 3, S. 208), in denen die molekularen Bildungswärmen der Komplexe bezogen auf Salz und gasförmiges Amin in Cal gegen die Nebenvalenzzahlen aufgetragen sind, zusammengefaßt; die zum Vergleich eingetragenen Werte für die Ammoniakate sind den Arbeiten von W. BILTZ¹⁾ entnommen. Beziehungen zwischen den Bildungswärmen von Verbindungen eines bestimmten Salzes mit verschiedenen Aminen dürfen infolge des Einflusses wechselnder Valenzzahlen nur bei gleicher Nebenvalenzzahl aufgestellt werden. Die bereits beim Kobalt gemachten Rückschlüsse auf die Konstitution

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 93, und die dort zitierte Literatur.

der Verbindungen auf Grund ihrer Bildungswärmen gelten in ganz analoger Weise auch für die Zinkkomplexe: Hydrazin und Äthylendiamin fungieren koordinativ zweiseitig; die betreffenden Verbindungen stellen zyklisch konstituierte Komplexe mit bzw. drei- und fünfgliedrigem Nebenvalenzring dar. Nur unter dieser Annahme lassen sich die Bildungswärmen dieser Verbindungen mit ihrem qualitativen chemischen Verhalten und besonders mit den entsprechenden Werten der anderen Aminkomplexe widerspruchsfrei in Einklang bringen.

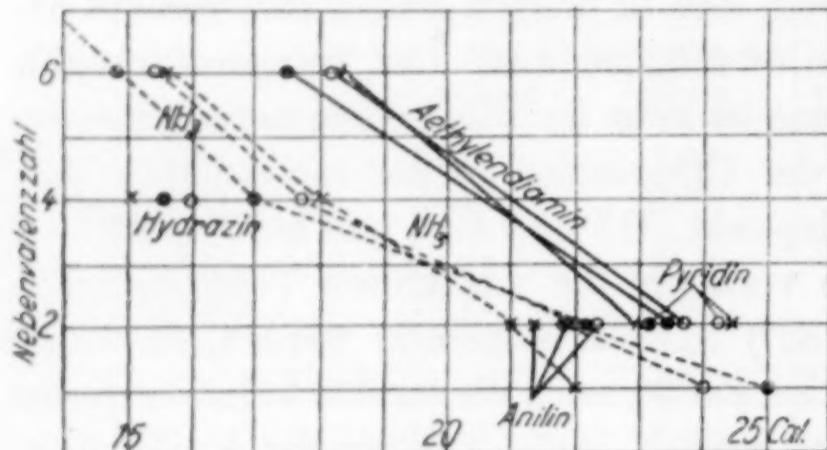


Fig. 2. Zink. ● = Chlorid; ○ = Bromid; ✕ = Jodid

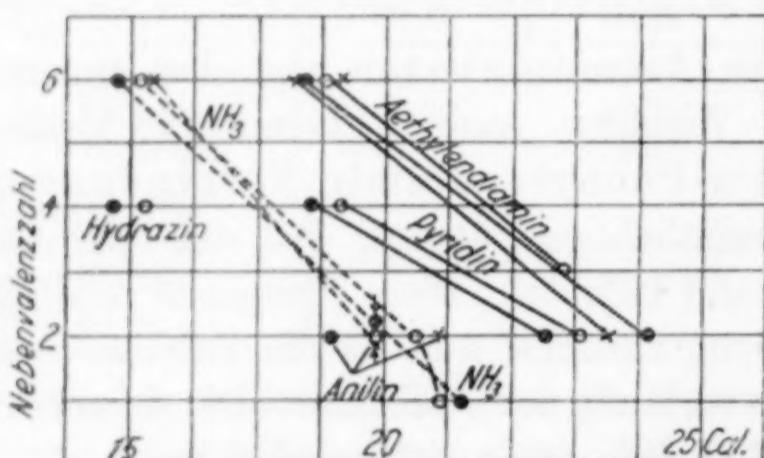


Fig. 3. Kobalt. ● = Chlorid; ○ = Bromid; ✕ = Jodid

Die Valenz-Affinitätsdiagramme zeigen ferner, in wesentlicher Weiterführung der früheren Ergebnisse bei den Cobalt(II)-Komplexen, daß die Bildungswärmen der Aminkomplexe oft erheblich diejenigen der analog gebauten Ammoniakate übertreffen. Dies gilt am meisten von den besonders stabilen Äthylendiamin- und Pyridinverbindungen, während bei den gegen chemische Reagenzien wie NH_3 -Gas oder Wasser sehr emp-

findlichen Hydrazin-Salzverbindungen auch verhältnismäßig viel geringere Wärmetonungen vorliegen. Die Abstufung der Bildungswärmen der Salzverbindungen mit den verschiedenen Aminen ist beim Zink und Kobalt im ganzen recht ähnlich: die Wärmetonungen fallen im allgemeinen in der Reihe

Äthylendiamin \rightarrow Pyridin \rightarrow Anilin \rightarrow Ammoniak \rightarrow Hydrazin; für die Zinkkomplexe ist jedoch, namentlich im Hinblick auf spätere Ergebnisse, hervorzuheben, daß die Pyridinverbindungen fast schon dieselben oder (beim Zn-Bromid und -Jodid) sogar noch größere Bildungswärmen wie die analogen Äthylendiaminkomplexe zeigen. Ebenso

sind auch die Werte für die Dianilinverbindungen des Zinks höher als beim Kobalt, besonders im Vergleich zu denjenigen der betreffenden Diaminsalze. Es läßt sich jedoch noch nicht voraussehen, inwieweit diese noch relativ geringen Unterschiede bereits auf spezifisch-chemische Einflüsse des Kations oder lediglich auf Differenzen in den Gitterenergien der betreffenden Aminkomplexe zurückzuführen sind.

Hervorzuheben ist noch der verschiedenartige Einfluß des Anions bei Kobalt(II)- und Zinksalzverbindungen mit Aminen. Beim Kobalt tritt stets eine Zunahme der Bildungswärmen der Aminkomplexe desselben Baues in der Richtung Chlorid → Bromid → Jodid ein, was durchaus dem Gange der Gitterenergien der reinen Halogenide entspricht. Bei den Zinkverbindungen zeigen nur noch die Triäthylendiamin- und die Dipyridinkomplexe dieselbe Abstufung der Wärmetönungen; aber bereits in merklich abgeschwächtem Maß, d. h. mit nur noch sehr geringen Differenzen zwischen den Bromid- und Jodidwerten; bei den Monoäthylendiamin-, Dihydrazin- und Di-Anilinsalzen liegt das Maximum der Bildungswärmen bei den Bromiden, die Jodidwerte sind u. U. sogar die geringsten („Affinitätsumkehr“ nach W. BILTZ). Es schneiden sich daher die in dem Diagramm gezogenen Linien der Äthylendiamin-Zinkhalogenide, ähnlich wie es bei den Ammoniakaten — auch schon beim Kobalt — der Fall ist. Die Aminkomplexe besitzen stets — bei Zn- und Co- oder anderen Metallsalzkomplexen — größere Gitterenergie als die betreffenden reinen Halogenide, aber der Zuwachs an Gitterenergie für die gleiche Zahl angelagerter Aminmoleküle, auf den es allein ankommt, ist bei den Zinkhalogeniden viel ungleichmäßiger als z. B. beim Kobalt, und häufig beim Bromid noch größer als beim entsprechenden Chlorid oder Jodid. Das Zink nimmt — ähnlich wie Kobalt — eine Mittelstellung zwischen den streng „normalen“ und streng „inversen“ Reihen ein, wie es auch bei Ammoniakaten bekannt ist¹⁾, wobei es aber doch bereits entschiedener als Kobalt in der Mehrzahl der Fälle mehr den letzteren zuneigt.

Bildungswärmen, Konstitution und Raumbeanspruchung bei den o-Phenylendiaminverbindungen der Zink und Kobalt(II)-Halogenide

Die o-Phenylendiaminverbindungen der Zink- und Kobalt(II)-halogenide mußten bei der vergleichenden Gegenüberstellung zu-

¹⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 72ff.

nächst ausscheiden, da nur die betreffenden Bildungswärmen aus den beiden kristallisierten Komponenten bekannt sind (Tabelle 6).

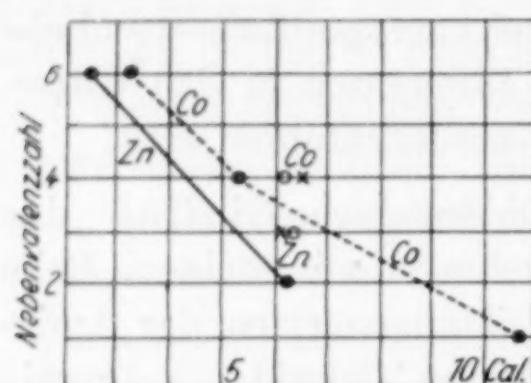


Fig. 4. o-Phenyldiaminkomplexe. • = Chlorid; ○ = Bromid; ✕ = Jodid

Tabelle 6

Substanz	B.W. aus Salz u. festem Amin in Cal	
	für 1 Mol Verbindung	für 1 Mol Nebenvalenz
$\text{ZnCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$	12,64	6,32
$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{o-phen}$	14,99	2,50
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	19,51	3,25 (bzw. 6,50)
$\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	18,52	6,17

Die energetischen Verhältnisse sind, wie das Diagramm (Fig. 4) zeigt, im ganzen relativ ähnlich. Sie erhalten eine wichtige Ergänzung durch die unabhängig hiervon durchgeführte experimentelle Ermittlung der Konstitution der Verbindungen und die Raumbeanspruchung des o-Phenyldiamins (S. 196ff.).

Die Ergebnisse, die bemerkenswerte Beziehungen zwischen Bildungswärme, Konstitution und Raumbeanspruchung erkennen lassen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 7

Verbindung	Molekulare B.W. in Cal	Vol. o-phen	Koordinationswert d. Diamins	B.W. pro Nebenvalenz
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{o-phen}$	12,64	86,2 ↓	2	6,32
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{o-phen}$	10,65	108,9 ↓	1	10,65
$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{o-phen}$	14,99	90,5 ↑	1	2,50
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{o-phen}$	19,47	89,0 ↑	1	3,24
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{o-phen}$	21,23	88,4 ↑	1	5,31
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	19,51	89,4 ↓	2	3,25
$\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{o-phen}$	> 18,52 ¹⁾	94,7 ↓	1	< 6,17
$\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$	18,52	98,4 ↓	1	6,17

Bei den Chloridverbindungen mit 1 Mol o-Phenyldiamin übertrifft die molekulare Bildungswärme des Zinksalzes deutlich die der Kobaltverbindung; bei den entsprechenden Salzen mit 6 Mol Diamin ist es gerade umgekehrt. Dies beruht bereits auf konstitutiven Verschiedenheiten: nur in der Verbindung $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$ fungiert

¹⁾ Lediglich extrapoliert nach der Valenz-Affinitätsregel aus dem Wert für $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$.

das Diamin koordinativ zweiwertig, wie das Verhalten gegen NH_3 -Gas ergab (S. 197). Vergleicht man hiernach die auf eine Nebenvalenz gerechneten Gesamtbildungswärmen, so ist dieselbe bei der Monodiaminverbindung des Kobaltchlorids bei weitem am größten, zugleich als Folge der allgemeinen Valenzaffinitätsregel. Dem entspricht auch das qualitative Verhalten der Verbindungen gegen Ammoniak (S. 197), dieses drängt das Diamin naturgemäß um so schwerer ab, je größer die Bildungswärme des Komplexes pro Nebenvalenz ist, bei weitem am schwierigsten daher beim $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{o-phen}$; denn jedenfalls darf in erster Annäherung angenommen werden, daß in diesen Fällen Bildungswärme und Bindefestigkeit des Diamins parallel gehen. Entsprechend ist demnach für die überaus ammoniakempfindliche Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{o-phen}$ anzunehmen, daß das o-Phenyldiamin zwei Koordinationsstellen besetzt, also zyklisch gebunden ist. Ringförmige Verbindungen zeichnen sich zwar im allgemeinen gerade durch größere Stabilität aus; bei den an sich schon labilen o-Phenyldiaminkomplexen kann aber die Bildungswärme naturgemäß dennoch nur gering sein, wenn gleichzeitig sämtliche sechs K.St.¹⁾ abgesättigt sind und damit der Energiebetrag pro Nebenvalenz am geringsten ist. Nur in diesem Sinne kann jedenfalls das auffallend verschiedene Verhalten der beiden Tri-o-Phenyldiaminverbindungen des Zinkbromids und -jodids gegen Ammoniak mit ihren fast gleichen molekularen Bildungswärmen in Einklang gebracht werden; denn im $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{o-phen}$ besetzt das Diamin eindeutig je nur eine K.St. (drei Nebenvalenzen (S. 197) und die Verbindung ist zugleich stabiler gegen Ammoniak, obwohl hier der Energiebetrag pro 1 Mol Diamin sogar noch etwas geringer ist als im analogen (zyklischen) Bromid.

Die Gegenüberstellung von Raumbeanspruchung und molekularer Bildungswärme ergibt schließlich in den betrachteten Fällen streng, daß mit fallender Bildungswärme das Diaminvolumen zunimmt. Die mit geringerer Affinität gebundenen Moleküle, die unter kleineren Kräften des bereits stark geweiteten Gitters stehen, nehmen auch den größeren Raum ein.²⁾ Diese Beziehung gilt aber auch ganz unabhängig vom Koordinationswert des Diamins, lediglich für die auf 1 Mol Diamin gerechnete Bildungswärme. Das Diamin-

¹⁾ K.St. = Koordinationsstelle.

²⁾ Dieselben Regelmäßigkeiten finden sich auch für das NH_3 -Volumen in Ammoniakaten. W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. (1926), 53.

volumen erscheint so in den zyklisch gebauten Salzverbindungen (mit koordinativ zweiwertigem o-Phenyldiamin) stets kleiner als in den Komplexen mit derselben Molzahl Diamin, in denen es aber nur mit einer Aminogruppe mit dem Metall verbunden ist. Dies zeigt der Vergleich der Zink- und Kobalt(II)-chloridverbindungen mit je 1 Mol Diamin sowie der beiden Zinkhalogenidverbindungen mit 3 Mol o-Phenyldiamin. Ringschluß bedingt somit Kontraktion, wie es auch räumlich leicht verständlich ist, obwohl bei den genannten ringförmigen Verbindungen die auf die einzelne Nebenvalenz berechnete Bildungswärme relativ geringer ist.

Der Einfluß der Festigkeit der Bindung komplexer Liganden auf die Molekularvolumina läßt sich so an den labilen, verschiedenartig gebauten und großvolumigen o-Phenyldiaminkomplexen besonders gut verfolgen, jedoch sind die Zusammenhänge nur mit Vorsicht zu verallgemeinern. So nehmen bei den Kobalthalogenidverbindungen mit 4 (koordinativ einwertigen) Mol o-Phenyldiamin Bildungswärme und Diaminvolumen in der Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ zu:

	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{o-phen}$	$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{o-phen}$	$\text{CoJ}_2 \cdot 4\text{o-phen}$
Molek. B.-W.:	21,23	24,33	25,75
Vol. o-phen:	88,4	92,8	95,9

Diese mehrfach hervorgehobene¹⁾, ziemlich allgemeine Erscheinung darf aber nicht als Widerspruch zu dem postulierten Zusammenhang zwischen Bindefestigkeit und Raumbeanspruchung betrachtet werden. Vielmehr zeigt sich, daß sich außerdem auch der Einfluß des Anions (d. h. der Gitterenergie) geltend macht und evtl. überwiegt; denn der Gang der Gitterenergie in der Reihe der Kobalt(II)-halogenide ist wohl doch noch stärker als der Unterschied zwischen CoCl_2 und ZnCl_2 ²⁾ die einander jedenfalls recht ähnlich sind. — Die Regelmäßigkeiten sind an wesentlich erweitertem Material noch eingehend auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir für die Unterstützung unserer Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 225.

²⁾ Vgl. hierzu auch die „Energiequotienten“ nach W. KLEMM, die sich bei CoCl_2 und ZnCl_2 um weniger als 1% unterscheiden. Z. Elektrochem. **36** (1930), 704.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 14. Januar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1931.

Beitrag zur Kenntnis des Kaolins

Von ROBERT SCHWARZ und WILHELM KLÖS

Mit 6 Figuren im Text

Eine große Zahl von Autoren hat sich in den letzten Jahren mit den Vorgängen bei der Entwässerung des Kaolins bzw. seiner Grundsubstanz, des Aluminiumhydrosilikats $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ befaßt.¹⁾

Aus diesen Arbeiten ergibt sich, daß beim Erhitzen des Kaolins auf etwa 560° bis 580° in endothermer Reaktion die Hauptmenge des Konstitutionswassers entweicht, und ein als Metakaolin oder Metanakrit bezeichnetes Silikat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ zurückbleibt, welches durch Erhitzen mit Wasser unter Druck rehydratisiert, d. h. wieder in Kaolin zurückverwandelt werden kann. Oberhalb 800° setzt dann eine weitere (exotherme) Reaktion ein, deren Deutung sehr schwierig ist, die aber möglicherweise darin besteht, daß schon jetzt der Metanakrit in Mullit + Tridymit umgewandelt wird, in jene Produkte also, die sich nachgewiesenermaßen bei noch höheren Temperaturen aus dem Kaolin bilden. Von besonderer Bedeutung für die Frage nach der Art der Wasserbindung im Kaolin ist die letzte Untersuchung von VAN NIEUWENBURG und PIETERS²⁾, in welcher gezeigt wird, daß der Dampfdruck des Kaolinit nicht eine reine Funktion der Temperatur ist, sondern vom Wassergehalt des Bodenkörpers abhängt. Das Gleichgewicht ist also nicht monovariant, vielmehr durch das Auftreten fester Lösungen gekennzeichnet. Ferner ergab sich, daß die geringe Teilchengröße des Kaolins

¹⁾ LE CHATELIER, Bulletin Soc. **10** (1887), 204; R. WOHLIN, Silikat-Ztschr. **1** (1913), 231; M. SATÔ, Sci. rep. of the Tohoku Imp. Univers. **1** (1923), 177; G. TAMMANN u. W. PAPE, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 43; V. AGAFANOFF u. W. WERNADSKY, Compt. rend. **178** (1924), 1082; G. KEPPELER, Sprechsaal **58** (1925), 614; B. NEUMANN u. S. KOBER, Sprechsaal, **59** (1926), 607; A. MAC GEE, Journ. am. Ceram. Soc. **9** (1926), 206; S. KOZU u. M. MASUDA, Sci. rep. of the Tohoku Univers. **3** (1926), 33; K. SPANGENBERG, Fortschr. d. Mineral. **11** (1927), 340; K. SPANGENBERG u. J. RHODE, Keram. Rundschau **35** (1927), 331; O. E. CLEVER, Glastechn. Berichte **7** (1929), 85; J. VAN NIEUWENBURG u. H. PIETERS, Rec. trav. chim. **48** (1929), 27.

²⁾ J. VAN NIEUWENBURG u. H. PIETERS, Rec. trav. chim. **48** (1929), 406.

das wahre Gleichgewicht entstellt und eine Hysteresis bewirkt, infolge derer die Entwässerungstemperaturen um etwa 60° niedriger gefunden werden, als bei einem Pholerit gleicher chemischer Zusammensetzung, aber mit Teilchen wesentlich größeren Durchmessers.

Ausgehend von der Überlegung, daß man bei komplizierten Systemen die mit Temperaturänderung einsetzenden, sonst schwer zu erfassenden Veränderungen besonders klar an Hand dilatometrischer Messungen übersehen kann, haben wir das Verhalten des Kaolins beim Erhitzen dilatometrisch verfolgt und dabei eine ganze Reihe interessanter Einzelheiten beobachten können.

Als Meßinstrument diente uns ein selbstregistrierender Dilatometer der Firma W. C. Heraeus, Hanau, dessen Einrichtung und Arbeitsweise bereits vor kurzem von dem einen von uns beschrieben worden ist.¹⁾ Um auf den photographisch registrierten Kurven genau definierte Temperaturpunkte zu haben, wurde während der Aufnahme der Lichtstrahl bei genau mit dem Thermoelement gemessenen Temperaturen für 15 Sekunden unterbrochen. Der besseren Übersicht halber sind bei den hier wiedergegebenen Abbildungen die Kurven ohne die Unterbrechungen der Originale durchgezeichnet.

Als Versuchsmaterial diente geschlämmerter Zettlitzer Kaolin, der zu 98,5% aus reiner Tonsubstanz bestand. Aus dem mit Wasser angemachten Kaolin wurden mit Hilfe einer Gipsform durch Pressen die für die dilatometrischen Messungen benötigten Stäbchen von 100 mm Länge und 4 mm Durchmesser hergestellt. Mit einiger Übung gelang es, diesen aus einem recht zerbrechlichen Material bestehenden Probekörper in den Ofen des Dilatometers einzubauen.

Erhitzt man einen lufttrockenen Kaolinstab im Dilatometer bei einem Temperaturanstieg von 33° pro Minute bis 1000° , so erhält man eine Kurve (Fig. 1), die verschiedene Knickpunkte aufweist. Nach einer kurzen Dilatation setzt bei 110° (A) mit dem Verlust des Anmachwassers eine Kontraktion ein, die bei 175° (B) beendet ist. Es erfolgt nunmehr eine sehr gleichmäßige Ausdehnung bis zu einer Temperatur von 582° (C). Hier beginnt infolge des Austritts des Konstitutionswassers eine starke Sinterung, die eine Kontraktion bewirkt. Die genaue Fixierung des Punktes C auf 582°

¹⁾ R. SCHWARZ u. E. REIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 4. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche uns das Instrument zur Verfügung stellte, sprechen wir unseren Dank aus.

wurde dadurch ermöglicht, daß wir die Arbeitskurven auf photographischem Wege stark vergrößerten und dann die Lage des Scheitelpunktes durch Ausmessen recht exakt bestimmen konnten. Auf der Strecke $C D$, d. h. bis zu einem bei 846° liegenden abermaligen Knickpunkte dürfte der Austritt der letzten Anteile des Konstitutionswassers, das in der Substanz durch Absorption festgehalten wird, erfolgen. Der Punkt D entspricht derjenigen Temperatur, bei der der Metakaolin zerstört wird. Denn wenn Kaolin über diese Temperatur erhitzt worden ist, so hat er nach den Feststellungen VAN NIEUWENBURG's und auf Grund unserer eigenen weiter unten zu besprechenden Befunde seine Fähigkeit zur Rehydrierung verloren. Auf der Strecke $D E$ dürfte also das Material aus einem innigen mechanischen Gemenge von freier Tonerde und Kieselsäure bestehen. Letztere geht anscheinend infolge einer Verzögerungerscheinung nicht bei 870° in die von hier ab stabile Modifikation, den Tridymit über, was auch kaum erwartet werden kann, da die schnelle Bildung dieser Modifikation aus amorphem SiO_2 an die Anwesenheit von Flußmitteln gebunden ist. Der bei 938° einsetzende scharfe Knickpunkt, welcher einer bedeutenden Kontraktion entspricht, kann wohl nicht anders gedeutet werden, als daß hier das mechanische Gemenge der beiden Komponenten in chemische Reaktion tritt, indem sich, wie schon oben auseinandergesetzt, Mullit und Tridymit ausbildet. Von 938° bis zu der Maximaltemperatur unseres Apparates von 1000° verläuft nunmehr die Kontraktion gleichmäßig weiter. Da die Richtungsänderung bei E sehr scharf bei einer genau definierten Temperatur einsetzt, halten wir es nicht für wahrscheinlich, daß die hier beginnende verstärkte Kontraktion lediglich auf eine Kornvergrößerung des Materials, entsprechend einer früher von TAMMANN ausgesprochenen Annahme, zurückzuführen ist.

Wird ein solchermaßen auf 1000° erhitzter Stab nochmals in gleicher Weise gemessen, so erhält man eine gleichmäßig ansteigende

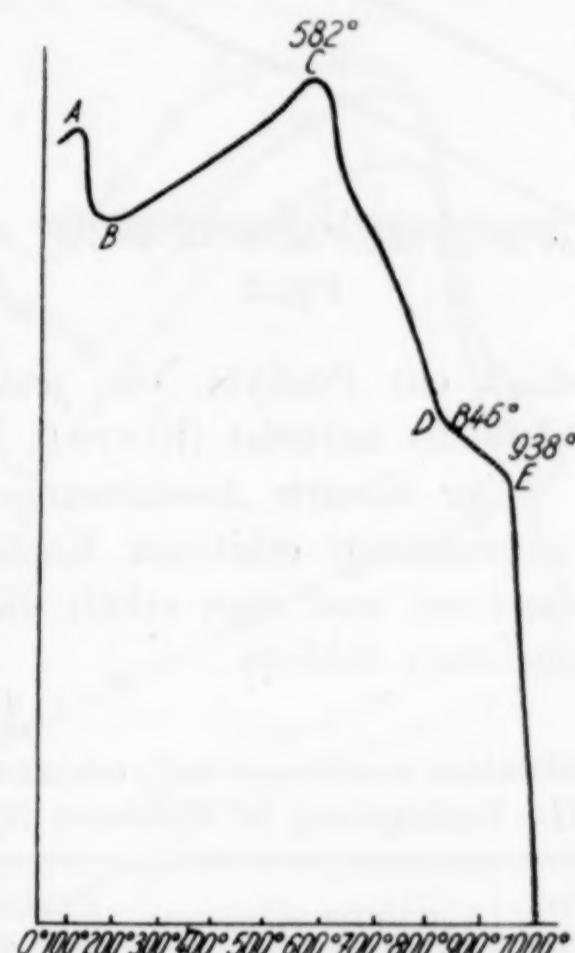


Fig. 1

Ausdehnungskurve (Fig. 2, 1) bis zu einer Temperatur von 940° . Hier setzt Kontraktion ein als ein Zeichen dafür, daß beim erstmaligen Erhitzen auf 1000° noch Metakaolin übriggeblieben ist, der nun beim

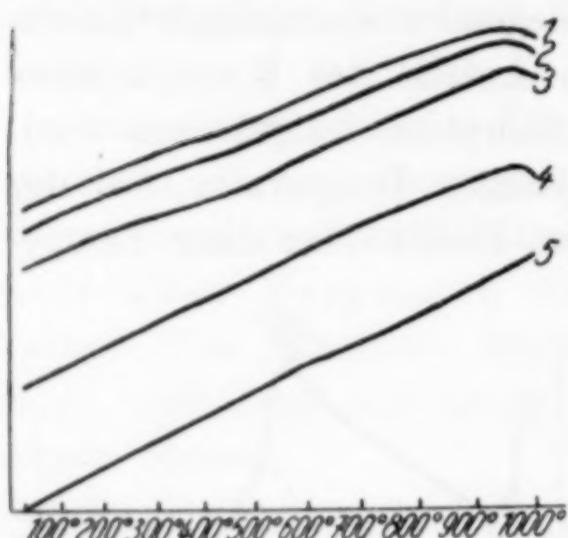


Fig. 2

Erreichen des Punktes E (938°) unter Mullitbildung umgewandelt wird. Diese Erscheinung wiederholt sich nochmals, wenn nach dem Abkühlen zum dritten Male auf 1000° erhitzt wird (Kurve 2, Fig. 2) und auch viermaliges Erhitzen läßt den Effekt noch nicht verschwinden (Kurve 3). Wird ein Stab auf 1200° vorgebrannt und dann dilatometrisch gemessen, so erhält man (Kurve 4) das gleiche Bild.

Erst ein einmaliger Brand auf 1500°

zeigt ein Produkt, das jetzt von 20 — 1000° eine gleichmäßige Dilatation aufweist (Kurve 5, Fig. 2).

Der lineare Ausdehnungskoeffizient β , der auf verschiedene Temperaturen erhitzten Kaolinproben läßt sich aus den Kurven berechnen und man erhält die in nachstehender Tabelle 1 wiedergegebenen Zahlen:

Tabelle 1

Dilatation verschieden hoch erhitzten Kaolins bei Erwärmung von 20°C auf $t^{\circ}\text{C}$. Δl = Verlängerung in Millimeter für 1 m. β = linearer Ausdehnungskoeffizient

Temperatur °C	Auf 1000° gebrannt		Zweimal auf 1000° gebrannt		Auf 1200° gebrannt		Auf 1500° gebrannt	
	Δl	lin. A.-K. $\beta \cdot 10^{-6}$	Δl	$\beta \cdot 10^{-6}$	Δl	$\beta \cdot 10^{-6}$	Δl	$\beta \cdot 10^{-6}$
300	0,931	3,10	1,022	3,41	1,146	3,82	1,311	4,37
500	1,750	3,50	1,790	3,58	2,029	4,05	2,285	4,57
600	2,178	3,63	2,210	3,68	2,446	4,08	2,876	4,80
800	3,074	3,84	3,076	3,84	3,395	4,24	3,934	4,92
900	3,503	3,89	3,506	3,89	3,886	4,31	4,576	5,08
1000	3,927	3,93	3,975	3,97	4,196	4,20	5,164	5,16

Nach VAN NIEUWENBURG kann man den Kaolin nach dem Verlust seines Konstitutionswassers rehydratisieren und auf diese Weise das ursprüngliche Kaolinitmolekül zurückerhalten. Diese Operation ist möglich, solange nicht ein Zerfall des Metakaolins eingetreten ist, d. h. solange nicht auf mehr als 850° (entsprechend der Lage des Punktes D) erhitzt wurde. Um den Effekt der Rehydratisierung nach unserer Methode zu verfolgen, wurden auf 700° erhitzte Kaolin-

stäbe in einem Autoklaven mit Wasser auf 250° bis 300° verschieden lange Zeit erhitzt.

Das Resultat der Behandlungsdauer geht aus Fig. 3 hervor, in der die Kurve (1) die Dilatation eines bei 700° vorgebrannten Kaolinstabes zeigt, der 140 Stunden in der Bombe erhitzt wurde, während (2) 240 Stunden und (3) 500 Stunden behandelt worden waren. Im ersten Falle tritt bei 520° , im zweiten bei 544° , im dritten Falle endlich bei 550° diejenige Kontraktion ein, die beim natürlichen Kaolin bei 582° entsprechend Punkt C in Fig. 1 erfolgt. Bestimmt man den Gesamtwasser gehalt eines so rehydratisierten Kaolins, so findet man, daß er nach 500stündiger Behandlung mit Wasserdampf ein Gehalt von 89% des für Kaolinit theoretisch geforderten Gesamtwassergehalts besitzt. Es ist also durch die hydrothermale Behandlung die Rehydration noch nicht bis zu Ende verlaufen und aus diesem Grunde die Lage des Punktes C verschoben. Die Tatsache, daß eine Wanderung des Punktes C nach tieferen Temperaturen hin stattfinden kann, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des Befundes von VAN NIEUWENBURG und PIETERS, wonach der Dampfdruck in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Bodenkörpers steht.

Die variable Lage des Punktes C, die zuerst an rehydratisiertem Kaolin festgestellt wurde, findet sich auch bei dem ursprünglichen Material und zwar in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte des Kaolins. Erhitzt man nämlich die Versuchsstäbe vor der dilatometrischen Messung bestimmte Zeiten auf verschiedene Temperaturen, so wandert der Punkt C von 582° in das Gebiet höherer Temperaturen und liegt, wie aus den Kurven in Fig. 4 hervorgeht, bei einem 120 Stunden bei 450° erhitzten Material bei 650° (Kurve 1). Erhitzung auf 570° läßt den Knickpunkt bis 675° heraufrücken

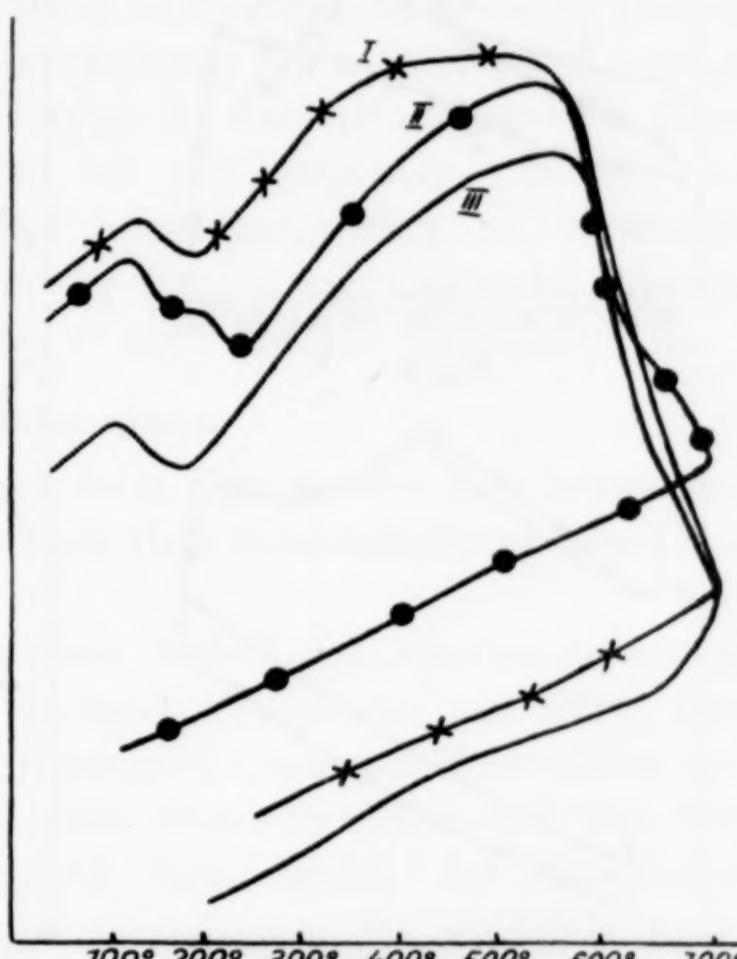


Fig. 3

(Kurve 2). Erhitzung auf 680° also über C hinaus, hat zur Folge, daß man wegen des inzwischen erfolgten Austrittes des Konstitutionswassers eine stetig ansteigende Kurve erhält, die erst bei 936° jene starke Kontraktion veranschaulicht, die wir als Punkt E beim normalen Versuch fanden und oben als Temperatur der beginnenden Mullitbildung deuteten. Beachtenswert ist, daß im Gegensatz zu Punkt C dieser Punkt E keine Abhängigkeit von der Vorgeschichte

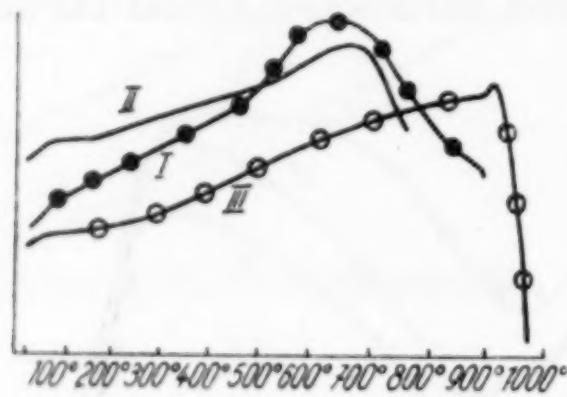


Fig. 4

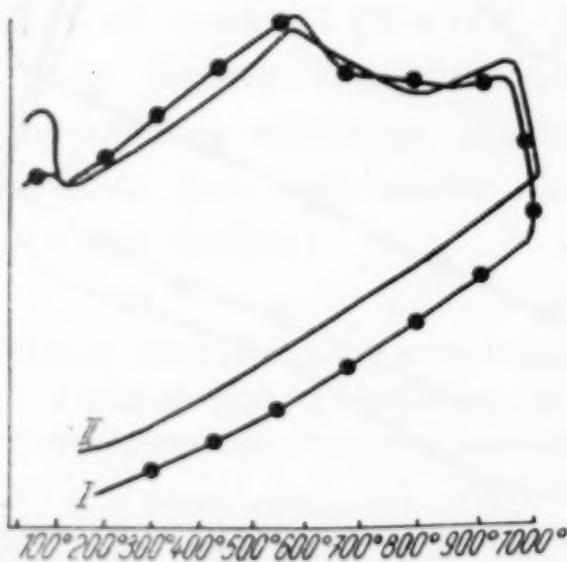


Fig. 5

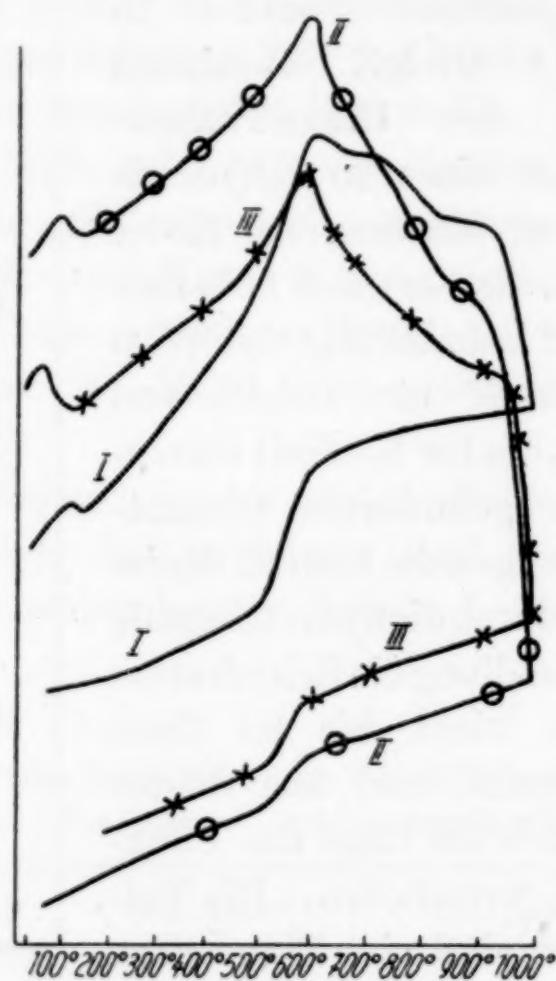


Fig. 6

besitzt, daß also, wie zu erwarten, die Temperatur, bei der die Bildung eines neuen Silikates einsetzt, nicht variabel ist.

Da in der keramischen Praxis der Kaolin im allgemeinen in Mischung mit anderen Rohstoffen verwendet wird, war es von Interesse, sein thermisches Verhalten in solchen Fällen zu verfolgen. Aus diesem Grunde nahmen wir die Ausdehnungskurven von Gemischen des Kaolins mit Feldspat, Tonerde und Quarz auf. Diese sind in den Figuren 5 und 6 wiedergegeben. Kurve 1 in Fig. 5 zeigt das Verhalten eines Gemisches aus gleichen Teilen Kaolin mit norwegischem Feldspat bei Erhitzen und Abkühlung. Bei 582° setzt, wie bei reinem Kaolin, Kontraktion ein, nur ist der Effekt hier bedeutend geringer. Von etwa 850° an erfolgt schwache Dilatation,

bei 940° setzt auch hier starke Schwindung ein. Die Abkühlung von 1000° bis 0° verläuft ohne Diskontinuität.

Einen analogen Verlauf zeigt ein Gemisch aus gleichen Teilen Kaolin, Feldspat und Tonerde (Kurve 2, Fig. 5).

In Fig. 6 finden sich die Kurven der Mischungen mit Quarzsand (I), Bergkristall (II) zu jeweils gleichen Teilen und einer Mischung von 50% Kaolin, 25% Quarz, 25% Feldspat, die also dem Hartporzellan entspricht (III). Besonders charakteristisch ist für alle drei Kurven die bei der Abkühlung in Erscheinung tretende Diskontinuität bei 575°, welche die Umwandlung von α - in β -Quarz anzeigt. Auf den Erhitzungskurven ist infolge der nahen Nachbarschaft dieses Umwandlungspunktes mit dem bei 582° liegenden Punkt C des Kaolins die Umwandlung nicht scharf ausgeprägt, sie verursacht jedoch, da sie der Kontraktion des Kaolins entgegenwirkt, eine geringe Verschiebung des Punktes C nach höherer Temperatur hin.

Zusammenfassung

1. Die Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Kaolin zwischen 20° und 1000° abspielen, werden mit Hilfe dilatometrischer Messungen verfolgt.

2. Der rohe Kaolin zeigt nach Verlust des Absorptionswassers gleichmäßige Ausdehnung bis zu einer Temperatur von 582°. Hier setzt infolge des Austritts des Konstitutionswassers Kontraktion ein. Der Kontraktionsverlauf weist zwei Diskontinuitäten auf, bei 846° und 938°. Die erste entspricht dem Zerfall des Metakaolins $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, die zweite wird mit dem Beginn der Mullitbildung in Zusammenhang gebracht.

3. Die lineare Ausdehnung verschieden hoch gebrannter Kaolinproben wird gemessen und der lineare Ausdehnungskoeffizient daraus berechnet.

4. Das dilatometrische Verhalten von rehydratisiertem Kaolin wird studiert und ferner der Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf den Gang der Dilatation und Kontraktion festgestellt.

5. Es wird eine Untersuchung keramisch interessierender Mischungen von Kaolin mit Feldspat, Quarz und Tonerde betreffs ihres Verhaltens beim Erhitzen angestellt.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1931.

Zur Kenntnis der Kieselsäure und Silikate

I. Mitteilung.

Von F. W. MEIER und LUDWIG SCHUSTER

Über das Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauren Alkalien

Das Verhalten der Quarzkieselsäure gegen kaustische und kohlensaure Alkalien ist vielfach untersucht worden. Eingehend hatten sich LUNGE und MILLBERG¹⁾ mit der Einwirkung von kaustischen und kohlensauren Alkalien auf die verschiedenen Arten der Kieselsäure, darunter auch auf die Quarzkieselsäure, befaßt. Im folgenden seien kurz die Versuchsergebnisse von LUNGE-MILLBERG wiedergegeben.

Die Behandlung eines größeren Quarzpulvers mit 15%iger K_2CO_3 oder Na_2CO_3 durch zweistündiges Kochen führte nur zu unsicheren Spuren an gelöster Kieselsäure. Die Behandlung eines staubfeinen Quarzpulvers ergab nach zweistündiger Digestion mit 5%iger Sodalösung 3,84%, nach zweistündigem Kochen mit 1, 5, 10 und 15%iger Sodalösung 2,10, 5,90, 8,52 und 10,92% gelöste Kieselsäure.

Die Untersuchungen von LUNGE und MILLBERG beweisen, daß Quarzkieselsäure in Soda löslich ist. Obwohl daraus hervorgeht, daß es einen einwandfreien Weg zur Trennung der Quarzkieselsäure von amorpher nicht gibt, empfehlen merkwürdigerweise gerade diese Autoren die Trennung jener Kieselsäuren durch Behandlung mit 5%iger wäßriger Sodalösung, ein Verfahren, das ja heute noch allgemein üblich ist. Auch P. MECKE²⁾ bestätigt in neuerer Zeit die Unzulänglichkeit des LUNGE-MILLBERG'schen Verfahrens der Bestimmung der sodalöslichen Kieselsäure, indem er feststellt, daß bei der Extraktion mit Sodalösung je nach der Behandlungsdauer kleinere oder größere Mengen Kieselsäure in Lösung gehen. Da den Versuchsbedingungen von LUNGE-MILLBERG gewisse Mängel anhaften und ihre Untersuchungen eine strenge Systematik vermissen lassen, haben

¹⁾ G. LUNGE u. C. MILLBERG, Z. angew. Chem. (1897), 393ff.; vgl. Literaturzusammenstellung ebenda (1897), 425ff.

²⁾ P. MECKE, Tonind.-Ztg. 52 (1928), 1498.

wir es uns zur Aufgabe gemacht, das Verhalten der Quarzkieselsäure gegen Soda nochmals systematisch und unter neuen Gesichtspunkten nachzuprüfen, und sind zu teilweise neuen und überraschenden Ergebnissen gelangt. Auch soll die Aufgabe unserer Untersuchungen darin liegen, einen einwandfreien Weg zur Trennung der verschiedenen Arten der Kieselsäuren zu finden, eine Aufgabe, die für die chemische Analyse der Silikate einerseits, andererseits für die Kenntnis des Wesens der Kieselsäuren und der Silikate von hoher Bedeutung ist.

In drei wesentlichen Punkten schienen uns den Versuchsbedingungen von LUNGE-MILLBERG Mängel anzuhafte. Zunächst mußte die Verwendung des „staubfeinen“ Pulvers deshalb abgelehnt werden, da in der praktischen Silikatanalyse ein derartiger Feinheitsgrad weder erzielt wird, noch erwünscht ist. Wir haben deshalb reinen Quarz (gekörnt, ungeglüht Kahlbaum) in einem Stahlmörser zerkleinert und dieses Quarzpulver in der Achatschale nachgefeint. Unstatthaft erscheint es uns ferner, wenn LUNGE-MILLBERG, ohne den Einfluß von Alkohol auf die Löslichkeit der Quarzkieselsäure zu untersuchen, denselben verwenden, um klare Filtrate zu erhalten. Es ist zu vermuten, daß wäßriger Alkohol auch feinverteilte Quarzkieselsäure angreift, wie das bereits bei abgeschiedener SiO_2 beobachtet wurde.¹⁾ Noch bedenklicher erscheint es uns, die Abscheidung der gelösten SiO_2 im Filtrat der Untersuchung und Berechnung zu grunde zu legen. Nach Feststellungen von JORDIS²⁾ ist die Abscheidung der SiO_2 bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalosalzen erschwert, da dieselben die Löslichkeit der SiO_2 wesentlich erhöhen. Bei Einwirkung von 0,5- und 3%iger Sodalösung gemäß den später zu beschreibenden Versuchsbedingungen (vgl. Tabelle 3) haben wir im Filtrat nach der üblichen Methode durch Abrauchen mit HCl nur 0,98% und 1,39% SiO_2 gefunden, während die wahre gelöste SiO_2 2,02 bzw. 2,70% betrug. Es waren also etwa 50% der gelösten Kieselsäure nicht faßbar.

Das achatfeine Quarzpulver, dessen Glühverlust gleich null ist, wurde mit Flußsäure abgeraucht und ein nicht flüchtiger Anteil von durchschnittlich 0,65% festgestellt. Andererseits wurde das Quarzpulver mit Salzsäure verschiedener Konzentration $\frac{1}{4}$ Stunde in einer Platinschale auf siedendem Wasserbad digeriert.

¹⁾ H. TH. BUCHERER u. F. W. MEIER, Z. analyt. Chem. 82 (1930), 37.

²⁾ E. JORDIS, Z. anorg. Chem. 45 (1905), 364; 47 (1905), 183ff.

Tabelle 1

HCl-Konzentration % . . .	0,1	1,0	2,5	5	10	15	20
Gelöster Anteil % . . .	1,10	0,96	0,67	0,83	0,74	0,75	0,82

Die Tabelle zeigt, daß bei zunehmender Salzsäurekonzentration der gelöste Anteil des Quarzpulvers stetig abnimmt, während von der HCl-Konzentration 2,5% an die Einwirkung der Salzsäure mit den Wert 0,762% für den gelösten Anteil konstant ist. Die größere Löslichkeit der Quarzkieselsäure bei geringen HCl-Konzentrationen ließ uns vermuten, daß Wasser ebenfalls die Löslichkeit der Quarzkieselsäure beeinflußt. Diese Tatsache fanden wir bestätigt, als wir das Quarzpulver in einer Platschale 1 bzw. 2 Stunden mit 100 cm³ destilliertem Wasser digerierten und den Rückstand glühten und wogen. In Lösung gegangen waren insgesamt: 1,38% bzw. 1,48%, davon sog. „reine Quarz-SiO₂“ 0,62% bzw. 0,72%.

Es waren also durch die Einwirkung destillierten Wassers auf das Quarzpulver über die durch Salzsäure angreifbaren Bestandteile (0,762) hinaus noch weitere 0,62 bzw. 0,72% „reine Quarzkieselsäure“ gelöst.

Aus diesen Gründen haben wir für die weiteren Versuche als „reine Quarzkieselsäure“ den Wert 100 – 0,762 = 99,238 zugrunde gelegt. Bei einem Versuch mit 10%iger HCl wurden SiO₂ und Fe₂O₃ im Filtrat bestimmt:

	SiO ₂ : 0,412%
	Fe ₂ O ₃ : 0,38 „ (vgl. Anm. S. 223)
	0,792%
gelöster Anteil nach Tab. 1	0,74 „
	0,052%.

Um zu untersuchen, ob durch wiederholte Behandlung mit 10%iger HCl weitere Anteile in Lösung gehen, wurde das Quarzpulver nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde mit 10%iger HCl digeriert, und nach dem Abfiltrieren in gleicher Weise wie oben $\frac{1}{4}$ Stunde behandelt. Der gelöste Anteil betrug insgesamt 0,75%, davon 0,007% SiO₂ im zweiten Filtrat, ein Beweis, daß durch wiederholte Behandlung mit 10%iger HCl wesentliche Mengen Quarzkieselsäure nicht mehr in Lösung gehen, so daß in diesem Sinne der unseren Versuchen zugrunde gelegte Wert von 99,238% sog. „Quarzkieselsäure“ zulässig erscheint. Um jedoch zu beweisen, daß reines Wasser auch nach Vorbehandlung mit 10%iger Salzsäure noch Quarzkieselsäure zu lösen vermag, wurde das mit 10%iger HCl vorbehandelte Quarzpulver abfiltriert, bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit heißem

Wasser ausgewaschen, $\frac{1}{2}$ Stunde mit 100 cm^3 destilliertem Wasser digeriert, abfiltriert und nochmals wie oben mit 0,1%iger HCl behandelt. Nunmehr ergab sich ein gelöster Anteil von insgesamt 1,37%. (Weitere Untersuchungen über die wechselnde Einwirkung von Wasser und Wasser mit Salzsäure bzw. Soda sind im Gange.)

I. Behandlung des Quarzpulvers mit wäßriger Sodalösung verschiedener Konzentrationen

a) Behandlung mit reiner, wäßriger Sodalösung

Das Quarzpulver wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad mit 100 cm^3 Sodalösung (Platinschale) digeriert, abfiltriert (Schleicher & Schüll Nr. 597) und so lange mit heißer Sodalösung der gleichen Konzentration gewaschen, bis eine Probe des Filtrats mit HCl keine Trübung zeigte und dann zweimal kurz mit heißem Wasser nachgewaschen. Der Rückstand wurde im Pt-Tiegel geäugt und mit Flußsäure abgeraucht.¹⁾

Tabelle 2

Konzentration der Na_2CO_3 -Lösung %	0,5	1	2	3	4	5	10	20
Gelöste SiO_2 %	1,99	2,16	1,82	3,09	3,36	3,62	5,54	7,73

b) Behandlung mit wäßriger Sodalösung und Nachwaschen mit 10%iger Salzsäure

Das mit 100 cm^3 Sodalösung auf dem Wasserbad digerierte Quarzpulver wurde nach dem Abfiltrieren des Gelösten viermal mit heißer 10%iger Salzsäure und zweimal kurz mit heißem Wasser nachgewaschen.

Tabelle 3

Konzentration der Na_2CO_3 -Lösung %	0,5	1	2	3	4	5	10	20
Behandlungszeit:								
$\frac{1}{2}$ Std. gelöste SiO_2 %	2,02	1,73	1,40	2,70	2,02	2,23	2,72	3,05
1 „ „ „ %	1,57	2,48	1,74	2,73	2,30	2,35	3,03	3,22
2 „ „ „ %	—	—	—	—	—	2,43	—	—

c) Behandlung mit wäßriger Sodalösung und anschließend Digestion mit 10%iger Salzsäure

Das Quarzpulver wurde wie unter b) behandelt, der Rückstand nach dem Abfiltrieren samt Filter $\frac{1}{4}$ Stunde auf siedendem Wasserbad mit 100 cm^3 10%iger HCl digeriert und mit Flußsäure abgeraucht.

¹⁾ Sämtliche Versuche beziehen sich auf obiges Quarzpulver mit einem Gehalt von 99,238% reiner Quarzkieselsäure mit Ausnahme der Versuchsreihe a). Hier fand keine Nachbehandlung mit Salzsäure statt, deshalb erhöhen sich die Werte um den Anteil an Fe_2O_3 (0,38%, vgl. S. 222).

Tabelle 4

Konzentration der Na_2CO_3 -Lösung %	0,5	1	3	5	10
Gelöste SiO_2 %	0,60	1,32	1,44	2,19	2,48

Diese teilweise überraschenden Versuchsergebnisse finden ihre Erklärung, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß reines Wasser Quarzkieselsäure angreift. In der Versuchsreihe a) liegen die Werte geringer Sodakonzentration deshalb höher, weil hier noch die Einwirkung des Wassers auf Quarzkieselsäure voll zur Geltung kommt. Bei höherer Sodakonzentration wird die Wassereinwirkung gegenüber der Soda zurückgedrängt, und hier nimmt dann die Löslichkeit proportional der Sodakonzentration regelmäßig zu. Durch das Nachwaschen mit heißer Sodalösung gehen, wie auch P. MECKE¹⁾ beobachtet hat, weitere Anteile in Lösung, so daß sich gegenüber der Versuchsreihe b) höhere Werte ergeben.

Die eigenartige Wirkung der Salzsäure bei der Versuchsreihe b) läßt sich vielleicht so erklären, daß bei der Digestion mit wäßriger Sodalösung ein bestimmter Betrag der Quarzkieselsäure in eine lösliche Form gebracht, also gewissermaßen „aktiviert“ wird, wobei anzunehmen ist, daß die „aktivierende“ Wirkung nicht der Soda allein zuzuschreiben ist, sondern auch durch den Einfluß des Wassers bedingt ist. Diese so löslich gemachte Quarzkieselsäure wird durch das Nachwaschen mit heißer 10%iger Salzsäure wenigstens teilweise in Lösung gebracht. Behandelt man dagegen, wie in Versuchsreihe c) diese durch die Einwirkung wäßriger Sodalösung „aktivierte“ Quarzkieselsäure nochmals längere Zeit auf dem Wasserbad mit Salzsäure nach, so kommt, entsprechend den Feststellungen von JORDIS²⁾ und anderen, die abscheidende Wirkung der Salzsäure auf diese durch wäßrige Sodalösung „aktivierte“ Kieselsäure voll zur Geltung. Die in dieser Versuchsreihe in Lösung gegangene Kieselsäure ist also in der Hauptsache der Soda zuzuschreiben, und deshalb wird in diesem Falle die Löslichkeit proportional der Sodakonzentration zunehmen, wie die Versuche tatsächlich bestätigen.

Herrn Professor H. Th. BUCHERER danken wir herzlich für sein, den Untersuchungen entgegengebrachtes, stets förderndes Interesse.

Über die Einwirkung des Wassers (Wasserdampf und Kohlensäure) auf die verschiedenen Arten der Kieselsäure und der Silikate (eine wichtige Frage der Praxis) sind Untersuchungen im Gange.

¹⁾ P. MECKE, l. c. ²⁾ E. JORDIS, Z. anorg. Chem. 47 (1905), 180.